

Bestimmung der Neutronenemission einer Neutronenquelle

Von PETER WUNDERER

Mit 12 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Oktober 1958)

1. Eichung von Neutronenquellen in der Literatur

Mit Ausnahme eines einzigen [1], bringen alle Autoren die aus der Quelle austretenden Neutronen in den Moderator zunächst auf thermische Energie, bestimmen die räumliche Verteilung der thermischen Neutronen mit Indikatoren und integrieren über gesamten Raum. Die Eichung nehmen sie entweder durch Bestrahlen der Indikatoren mit einem Neutronenfluß bekannter Stärke, oder durch Bestimmung der absoluten Zerfallsrate der als Indikatoren verwendeten Gold-, Indium- oder Dysprosiumfolien [2, 4, 5, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

Andere Autoren bringen die zu eichende Quelle in ein Bad mit einer Lösung eines Neutronenabsorbers (Indikatoren), wobei die Integration über den Raum durch einfaches Umrühren erfolgt. In zwei Arbeiten [7] besteht das Bad aus einer Borlösung ($B(OCH_3)_3$, H_3BO_3). Das durch die Reaktion $B_{10}^{10} + n_0^1 \rightarrow \alpha + Li_3^4$ freiwerdende Helium wird chemisch analysiert und damit die Quellstärke bestimmt.

O'NEAL und SCHARFF-GOLDHABER [6], ALDER und HUBER [8], sowie DE JUREN und CHIN [16] wählen ein Bad eine Mangansulfatlösung. Die im Mangan induzierte Aktivität wird mit geeichten Tauchzählrohren gemessen.

O'NEAL und SCHARFF-GOLDHABER eliminieren das Verhältnis der thermischen Einfangsquerschnitte von Wasserstoff und Mangan (die Absorption in den anderen vorhandenen Elementen ist gering), durch Bestrahlung und Messung der Lösung mit und ohne Mischung von Manganpulver. Durch Messung der Aktivität der Lösung mit einem Tauchzählrohr, sowie der Absolutmessung der Aktivität des Mangans, läßt sich die Stärke der Neutronenquelle bestimmen. Die Eichung des Zählrohrs, mit dem die Aktivität des Manganpulvers ausgezählt wurde, erfolgte durch Vergleich einer dünnen, stark aktivierten Manganprobe mit einem kalibrierten UX_2 -Präparat gleicher Geometrie. Das Lösungsvolumen ist so gewählt, daß praktisch keine Neutronen entweichen. Die Genauigkeit war durch diese Art der Aktivitätsmessung nicht zu erreichen.

ALDER und HUBER eichen ihr Tauchzählrohr indem die Lösung mit Neutronen eines D-D-Generators aktiviert wird und mit dem Tauchzählrohr die Aktivität für eine bestimmte Geometrie gemessen. Die absolute Aktivität der Lösung stellen sie fest, in dem sie einen Teil der Lösung als $MnCO_3$ fällen und in einem Zählrohr messen. Das kugelförmige Gefäß mit der Lösung sitzt in einem Wassertrog. Das Volumen der Absorberlösung ist nicht groß genug, um alle Neutronen zu absorbieren. Die Anzahl der entweichenden Neutronen bestimmen die Autoren, indem sie

die Neutronendichte an der Oberfläche des Gefäßes mit einer Folie messen und mit dem Ergebnis der gleichen Messung in Wasser vergleichen.

Das Verhältnis der thermischen Einfangsquerschnitte von Wasserstoff und Mangan eliminieren sie durch Messung der Neutronenquelle in Mangansulfatlösungen mit zwei verschiedenen Konzentrationen.

Mit der Eichung durch das 2π -Rohr konnten die Autoren aber kein genaues Resultat erzielen. Sie führten die Eichung einer Quelle auf andere Weise durch [18].

DE JUREN und CHIN aktivieren zur Eichung ihres Tauchzählrohrs eine Mangansulfatlösung in einem starken Neutronenfluß. Die Aktivität der Lösung bestimmen sie durch Messung eines kleinen Teils der Lösung im 4π -Zählrohr. Sie vermischen diese aktive Lösung mit ihrer inaktiven Lösung und messen die Aktivität mit dem Tauchzählrohr in der üblichen Weise.

Den Absorptionsquerschnitt des Mangans bestimmen die Autoren durch Bestrahlung einer bekannten Menge $MnSO_4$ -Lösung in einem bekannten Neutronenfluß und anschließender Absolutbestimmung der Aktivität der Lösung. Für den Einfangsquerschnitt von Wasserstoff nehmen die Autoren einen Mittelwert der zu ihrer Zeit besten Messungen.

Weiter sind noch zwei Arbeiten anderer Art bekannt: R. JAECKEL [1] läßt die von einer Quelle ausgesandten Neutronen unter bekanntem Raumwinkel in eine Wasserstoff gefüllte Nebelkammer eintreten und zählt die auf der Aufnahme vorhandenen Spuren der Rückstoßprotonen aus.

LITTLER [10] brachte eine Neutronenquelle in einen Reaktor und kompensierte die dadurch entstehende Zunahme des Neutronenflusses durch die Absorption von Neutronen in einer Natriumfolie entsprechender Größe. Die Absolutbestimmung der induzierten Aktivität im Natrium ergab dann die Emission der Neutronenquelle.

1.2. Prinzip der vorliegenden Arbeit

Die im Prinzip einfache Badmethode wird auch bei dieser Arbeit verwendet. Eine $Ra-\alpha$ -Be- bzw. eine $Po-\alpha$ -Be-Quelle, wird in das Zentrum einer Aluminiumkugel gebracht, die mit einer Lösung von Mangansulfat in Wasser gefüllt ist. Der Durchmesser der Kugel ist so gewählt, daß nur eine geringfügige Zahl der von der Quelle emittierten Neutronen entweichen kann. Die überwiegende Menge der Neutronen wird in der Kugel auf thermische Energie gebracht und dann in der Hauptsache von Mangan und Wasserstoff absorbiert. Das als Neutronenindikator verwendete Mangan ist zu 100% als Mn^{55} im natürlichen Mangan

enthalten. Sein Einfangsquerschnitt gegenüber thermischen Neutronen beträgt $13,4 \text{ b}^1$ [19] bis [23].

Bei Einfang eines Neutrons geht Mn^{55} in Mn^{56} über, das mit einer Halbwertszeit von 2,58 Std nach dem Schema auf Abb. 1 zerfällt. [Halbwertszeit: 22, 26, 27, 28, 29, 30. Zerfallschema: 31, 32, 33, 34, 35 und 57.]

Oberhalb des thermischen Gebietes ist die Absorption von Neutronen durch Mangan gering und bedingt nur eine kleine Korrektur. Das Absorptions-

integral $\int_{0,4 \text{ eV}}^{\infty} \frac{\sigma_a}{E} dE$ beträgt etwa 13 barn einschließlich $1/v$ Einfang von 5,6 b [36] bis [48].

In der Verbindung $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ist Mangan in Wasser sehr gut löslich. Bei dieser Arbeit wurde Mangansulfat reinst der Firma Merck, Darmstadt, verwendet.

Der Einfang von Neutronen durch Schwefel, Sauerstoff und das Quellenmaterial selbst wird in kleinen

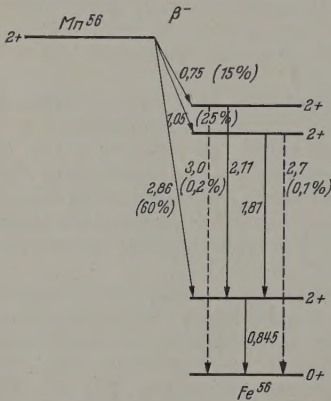


Abb. 1. Zerfallschema von Mn^{56} . (Nach METZGER und TODD [31].
Energien in MeV

Korrekturen berücksichtigt, ebenso die geringe Anzahl der entweichenden Neutronen. Nach beendeter Bestrahlung wird der Inhalt der Kugel gut durchgemischt; eine Probe wird entnommen und durch Ausfällen des Mangans ein Präparat hergestellt. Mit einer geeichten γ -Zählanlage kann die Zahl der in der gesamten Lösung während der Bestrahlung pro Zeiteinheit aktivierten Manganatome bestimmt werden. Die Eichung der Zählanlage geschieht folgendermaßen: Eine trägerarme Lösung aktiven Mangans wird im Reaktor hergestellt. Die absolute Aktivität der Lösung wird durch Messung eines kleinen Teils im 4π -Zählrohr bestimmt. Aus einem anderen Teil wird unter Zumischen inaktiven Manganoxys ein Präparat hergestellt, das dem gleicht, das man bei der Messung der Neutronenquelle gewinnt. Damit wird die Zählanlage geeicht. Zur Kontrolle wurde die Messung mit Lösungen von zwei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt.

Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von Wasserstoff und Mangan wird bestimmt, indem die Verteilung des thermischen Flusses über den Raum

¹ Bei einigen Autoren [20, 21, 22] liegt der Wert für $\sigma_{\text{abs Mn}}$ etwas unter dem angegebenen Wert. Der Grund ist darin zu suchen, daß der Absorptionsquerschnitt für Au^{197} , an den die Messung angeschlossen wurden, zu nieder angenommen worden war [24, 25].

mit Goldsonden einmal in Wasser und einmal Mangansulfat-Lösung bestimmter Konzentration gemessen wird. Die hierzu erforderliche Messung Flußverteilung der Goldresonanzneutronen wird genutzt um den Resonanzeinfang des Mangans bestimmen. Mißt man nämlich die Flußverteilung Neutronen mit einer Energie oberhalb des thermischen Gebietes einmal in Wasser und einmal in Mangansulfat-Lösung und integriert über den gesamten Raum, kann man aus dem Unterschied der beiden Integrale auf die Anzahl der im Resonanzgebiet des Mangans absorbierten Neutronen schließen.

2. Anordnungen und Messungen

2.1. Die Neutronenquellen

Zur Messung gelangte eine Ra- α -Be-Quelle, die in einer gasdichten Nickelkapsel von 11,7 mm Durchmesser und 11,7 mm Höhe eine Füllung 100 mC Radium in Form von Radiumsulfat 931 mg Beryllimpulver. Hergestellt wurde die Quelle am 13. 7. 56.

Des weiteren wurde die Emission einer Po- α -Quelle bestimmt. In einer gasdichten Platinkapsel befanden sich am 2. 9. 57 25 C Po²¹⁰ und Beryll. Die Zelle war in einem Zylinder mit 23 mm Durchmesser und 23 mm Höhe aus rostfreiem Stahl eingeschlossen.

2.2. Bestrahlung und Aufbereitung der MnSO_4 -Lösung

Die zu messende Neutronenquelle wurde im Zentrum einer Aluminiumkugel von 1 m Durchmesser in einem Aluminiumstab hängend angebracht (Abb. 2). Die Kugel war mit einer Mangansulfatlösung ($\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ reinst in dest. Wasser) gefüllt. Die Konzentration der Lösung betrug 0,079 g Mn/g Lösung bzw. 0,047 g Lösung. Nach einer Bestrahlungsdauer von etwa 17 Std wurde die Lösung, etwa 560 Liter, gewogen und mit einem Rührwerk 5 min lang durchgemischt. Eine Menge von 4 bis 7 Litern (je nach Konzentration) wurde entnommen, das Mangan mit Ammoniaklösung gefällt und mit Wasserstoffperoxyd zu Mangandioxyd oxydiert. Das Oxyd wurde abfiltriert und bei 800°C geglüht, um es wasserfrei zu machen. Schließlich wurde das Manganoxyd pulverisiert und in einen Aluminiumbecher gefüllt. Das so gewonnene Präparat hatte dann ein Gewicht von etwa 500 g und Abmessungen 57 mm Durchmesser und 150 mm Höhe.

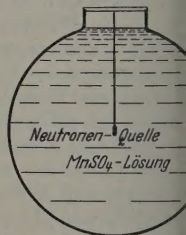


Abb. 2. Anordnung zur Bestrahlung der MnSO_4 -Lösung

2.3. Die Messung der Aktivität des Präparates

Zur Messung ausgenutzt wurde die γ -Strahlung des Mangans. Dadurch konnte eine größere Präparatmenge zur Auszählung gelangen als bei Zählung β -Strahlen und es entfällt die Unsicherheit wegen Schichtdickenkorrekturen.

Um einen möglichst großen Raumwinkel der Strahlung ausnützen zu können, wurde das Präparat mit einem Kranz von 12 γ -Zählrohren umgeben.

Abb. 3b). Durch diese Anordnung ist die Abhängigkeit von der genauen Lage auch nicht mehr so kritisch. Den γ -Zählrohren handelt es sich um methandurchströmte Proportionalzählrohre (Abb. 3a).

Um die Eingangskapazität zu vermindern und eine Schwächung der Impulsamplituden zu vermeiden, wurden je vier Rohre über einen getrennten Vorverstärker auf einen gemeinsamen Verstärker geführt. Die gesamte Zählanlage wird im Blockschema Abb. 4a gezeigt. Um den Nulleffekt, der sich bei hohen Zählraten störend auswirkt, so klein wie möglich zu halten, befanden sich die Zählrohre in einer Kammer von 50 mm Wandstärke. Die Messung erfolgte jeweils über eine Halbwertszeit und

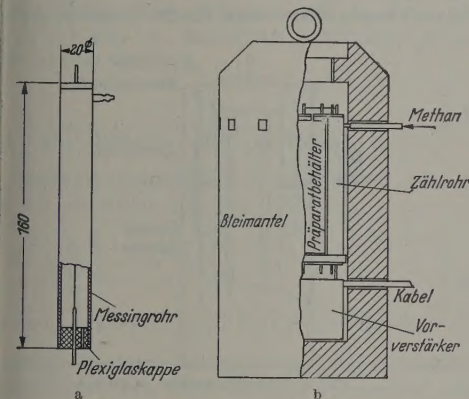


Abb. 3a u. b. a Methandurchfluß- γ -Zählrohr. b Zählrohrenanordnung

zur Kontrolle der Halbwertszeit in mehreren Schnitten vorgenommen. Die Konstanz der Zählrate wurde mit einem Co^{60} -Präparat überprüft. Die Zählzeit wurde so bemessen, daß der statistische Fehler bei $\pm 0,5\%$ lag.

Um feststellen zu können, welcher Bruchteil des aktiven Mangans in der Kugel zur Auszählung gelangte, mußte eine chemische Analyse des Mangans vorgenommen werden. Letztere diente zugleich zur Bestimmung der Atomkonzentration N von Mangan. Da bei dieser Bestimmung die Dichte des Präparates, als auch der Lösung erachtet werden, mußte darauf geachtet werden, daß keine nennenswerten Temperaturschwankungen während der verschiedenen Messungen auftraten. Die chemische Analyse erfolgte durch Titration nach SCHWARZENBERG, die mit einer Gewichtsanalyse gecheckt war. Sie ergab auf $0,3\%$ genau erfolgreich.

2.4. Eichung der γ -Zählanlage

2.4.1. Herstellung der Eichlösung. 50 ml einer Permanganatlösung p. a. (4% ig) wurde 1 Std. einem Neutronenfluß von 10^7 Neutronen/cm² · sec im Münchener Reaktor FRM ausgesetzt. Jedes O_4 -Molekül, dessen Mn^{55} ein Neutron absorbiert, wird durch den folgenden γ -Emissionsrückstoß zerlegt (Szilard-Chalmers-Effekt). Das aktive Mn^{56} befindet sich also in der Hauptsache im ausfallenden Niederschlag und kann nach Zusatz von Träger- MnO_2 abgetrennt werden. Man erhält so ein Präparat mit hoher spezifischer Aktivität. Der Rückstand wurde

nach der Filtration zu MnSO_4 gelöst; entsprechend verdünnt ergab es unsere Eichlösung.

Um die Selbstabsorption im 4π - Mn^{56} -Präparat bestimmen zu können, wurden drei Lösungen gleicher Aktivität pro Volumeneinheit hergestellt. Die erste enthielt die normale Trägermenge, während die zweite die doppelte und die dritte die dreifache Menge MnO_2 enthielt.

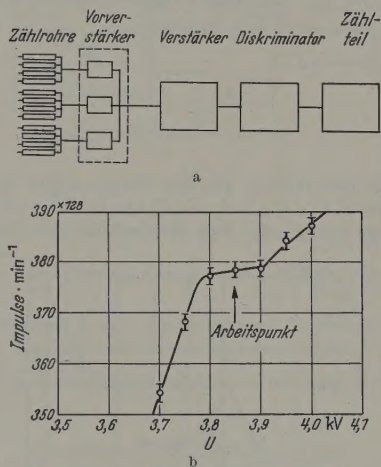


Abb. 4a u. b. a Blockschema der Zählanlage. b Charakteristik der Zählanlage

2.4.2. Das 4π -Präparat und seine Messung. In die Mitte dreier dünner Aluminiumfolien mit einem Flächengewicht von etwa $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ wurde je $0,03027$ ml der aktiven Lösungen mit den verschiedenen Trägermengen gebracht. Die Folien waren in $2 \times 0,04$ mm starkes Aluminiumblech eingespannt und hatten einen Durchmesser von 25 mm.

Nach Aufbringen der Lösung auf die Folien wurden diese einige Minuten einer NH_3 -Atmosphäre ausgesetzt und darauf die Flüssigkeit unter Vakuum und Bestrahlung einer Infrarotlampe eingetrocknet. Durch das Ammoniakgas bildet sich in der Lösung ein Ammonium-Mangan-Komplex, der sich beim Eintrocknen gleichmäßig über die Fläche verteilt im Gegensatz zum Mangansulfat, das in einzelnen Kristallen auskristallisiert und dadurch die Selbstabsorption des Präparates erhöht [16].

Das 4π -Zählrohr, in dem die Präparate geeicht wurden, war ein methandurchströmtes Proportionalrohr (Abb. 5).

Abb. 6 zeigt die Zählrohrenanordnung und Abb. 7 die Charakteristik der Zählanlage. Letztere zeigt zwischen 3,7 und 4,0 kV Zählrohrspannung praktisch keine Steigung, was auf einen nahezu 100%igen Nachweis aller aus dem Präparat austretenden β -Teilchen

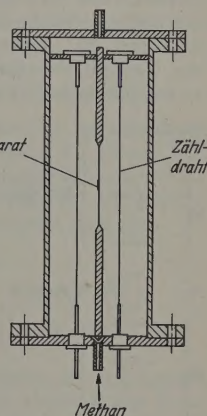


Abb. 5. 4π -Zählrohr

schließen läßt. Die Totzeit der Zählanlage betrug 10^{-6} sec. Die Koinzidenztrennzeit betrug $7 \cdot 10^{-7}$ sec.

Zunächst wurde das Präparat mit einfachem Träger gemessen. Dann wurden weitere Folien untergelegt, um festzustellen, wie groß die Absorption in

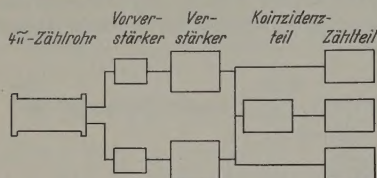


Abb. 6. 4π-Zählordnung

der Folie ist. Bis zur 4fachen Stärke zeigte sich kein Unterschied in der absoluten Zählrate. Nur die Rückstreuung nahm zu. Die Absorption in der Folie

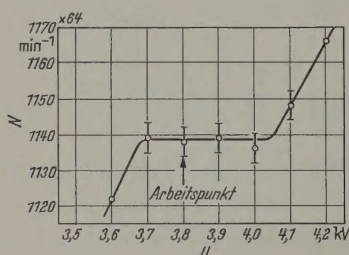


Abb. 7. Charakteristik der 4π-Zählanlage

konnte also vernachlässigt werden. Die Messung der Präparate mit verschiedener Trägermenge ergab ebenfalls keine Änderung der absoluten Zerfallsrate, so daß also auch die Selbstabsorption keine Rolle spielte. Das Gewicht des Präparates mit einfachem Träger lag bei $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die Impulsraten wurden so niedriger gewählt, daß Totzeiteffekte keine Rolle spielten.

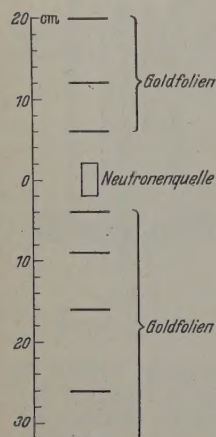


Abb. 8. Bestrahlungsanordnung der Goldfolien

gemessen. Die Messung erfolgte in mehreren Abschnitten über eine längere Zeit hinweg um über die Halbwertszeit zu kontrollieren, ob nicht aktive Verunreinigungen die Messung beeinflussen. Mit einem Co^{60} -Testpräparat wurde die Konstanz der Apparatur geprüft und der Anschluß an die Messungen der durch

die Neutronenquellen aktivierten Präparate gewährleistet. Die Impulszahl lag in der gleichen Größenordnung wie bei den Messungen der Neutronenquelle. Damit werden Fehler durch die Totzeit der Apparatur vermieden.

2.5. Hilfsmessungen

2.5.1. Messung von $\sigma_{\text{H}}/\sigma_{\text{Mn}}$. Mittels Sonden in Anordnung wie sie Abb. 8 zeigt, wurde die Verteilung des thermischen Neutronenflusses der Ra- α -Be-Quelle in Wasser und in MnSO_4 -Lösung bestimmt. Die Sonden dienten Goldfolien aus 99,9% Gold¹. Die Kontrolle des Aktivitätsabfalles wurde festgestellt, daß kein anderer Strahler auftrat. Wegen des geringen Flusses, den unsere Ra-Be-Quelle in große

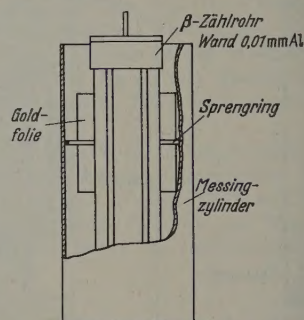


Abb. 9. Zählordnung der Goldfolien

Abstand erzeugt, wurden Folien mit den Abmessungen $50 \times 50 \times 0,1 \text{ mm}$ verwendet.

Gold hat bei 4,9 eV eine Resonanzstelle. Bestimmung der Aktivierung durch thermische Neutronen wurde jede Messung mit und ohne Cadmiumhülle gemacht. Die Cadmiumhüllen hatten eine Stärke von 0,5 mm. Sie waren verlötet, um kein Wasser eindringen zu lassen. Bei der Bestrahlung ohne Cadmiumhülle lagen die Goldfolien zwischen Aluminiumscheiben 0,5 mm Dicke. Zur Auszählung der Aktivität der Goldfolien diente ein methandurchströmtes Proportionalrohr, dessen Wand aus einer 0,01 mm starken Aluminiumfolie bestand [61]. Die zu messende Goldfolie wurde mit einem Sprengling in einem Messzylinder befestigt, der über das Zählrohr geschnitten wurde (Abb. 9). Als Meßwert wurde das Mittel aus den Messungen der Vorder- und Rückseite der Folie genommen.

2.5.2. Messung der Resonanzabsorption. Hier diente die in 2.5.1. gemachte Messung mit den unbedeckten Goldfolien.

3. Auswertung der Messungen und Meßergebnisse der Hauptmessung 2.3

3.1. Berechnung der Quellstärke aus den Meßdaten

Ist die Zahl Z_0 , die in der gesamten Lösung während der Bestrahlung pro Zeiteinheit aktiviert wird, Manganatome bekannt, so kann man die Neutronenemission Q der Quelle berechnen. Wenn man zum

¹ Fa. Heraeus, Hanau.

esonanzabsorption nicht berücksichtigt, gilt

$$p = Zc \frac{N_H \sigma_H + N_{Mn} \sigma_{Mn}}{N_{Mn} \sigma_{Mn}} = Zc \left(\frac{N_H \sigma_H}{N_{Mn} \sigma_{Mn}} + 1 \right) \quad (1)$$

Z = Wasserstoffatome pro Volumeneinheit,
 N_{Mn} = Manganatome pro Volumeneinheit,
 σ = thermischer Absorptionsquerschnitt von Wasserstoff,
 σ_{Mn} = thermischer Absorptionsquerschnitt von Mangan.

at man eine Zeit T_B bestrahlt und zählt nach der Wartezeit T_W eine Zeit T_Z lang das Präparat mit der Zählanlage mit der Nachweiswahrscheinlichkeit (s.3.5.) aus, so erhält man eine Impulszahl A' . Auf den Kugelinhalt umgerechnet ergibt das eine Impulszahl A . Die pro Zeiteinheit aktivierten Atome erhält man daraus

$$A = \frac{A}{1 - \exp[-TB|\tau|] (1 - \exp[-T_Z|\tau|] \exp[-T_W|\tau|] \tau)} \quad (2)$$

mittlere Lebensdauer von Mn^{56} . Setzt man (2) in (1) ein, so erhält man

$$A = \left(\frac{N_H \sigma_H}{N_{Mn} \sigma_{Mn}} + 1 \right) \times \frac{1}{1 - \exp[-TB|\tau|] (1 - \exp[-T_Z|\tau|] \exp[-T_W|\tau|] \tau)} \quad (3)$$

geringerer Resonanzabsorption wird folgendermaßen berücksichtigt: Als Maß für die Absorption von Neutronen im Resonanzgebiet dient uns der Resonanzvermeidungsfaktor p . Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Neutron das Resonanzgebiet ohne Wirkung passiert.

Nach 3.4.1. können wir, ohne einen großen Fehler zu machen, die Anzahl der in der Lösung absorbierten Neutronen gleich der Anzahl der pro Zeiteinheit von der Quelle emittierten Neutronen Q setzen. Dabei gelten Q_{res} Neutronen im Resonanzgebiet eingerechnet, Q_{th} dagegen erst im thermischen Bereich.

Demnach ist

$$Q = Q_{th} + Q_{res}. \quad (4)$$

mit (3) ist

$$Q_{th} = \frac{A_{th}}{k} \left(\frac{N_H \sigma_H}{N_{Mn} \sigma_{Mn}} + 1 \right) = p Q, \quad (5)$$

$$Q_{res} = \frac{A_{res}}{k} \left(\frac{N_H I_{res} H}{N_{Mn} I_{res} Mn} + 1 \right) = Q(1 - p). \quad (6)$$

hierbei stellt I_{res} das Resonanzintegral von Mn bzw. H

bezüglich des $1/v$ -Einfanges $\int_{0,4 \text{ eV}}^{\infty} \sigma_{th} \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \frac{dE}{E}$ dar.

$$I_{res} = \int_{0,4 \text{ eV}}^{\infty} \frac{\sigma_a}{E} dE - \int_{0,4 \text{ eV}}^{\infty} \sigma_{th} \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \frac{dE}{E}$$

bzw. A_{res}/k sind die durch Q_{th} bzw. Q_{res} im Resonanzgebiet erzeugten Aktivitäten.

$$A = A_{th} + A_{res}. \quad (7)$$

Die Faktoren sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

I_{res} von Wasserstoff ist Null, da Wasserstoff reiner $1/v$ -Absorber ist. Damit wird

$$\frac{A_{res}}{k} = Q(1 - p), \quad (6')$$

$$\frac{A}{k} = Q \left(\frac{p}{\frac{N_H \sigma_H}{N_{Mn} \sigma_{Mn}} + 1} + 1 - p \right). \quad (7')$$

Nach Umformung dieser Gleichung und Hinzufügen der zu Anfang weggelassenen Faktoren erhält man

$$Q = \frac{A \left(\frac{N_H \sigma_H}{N_{Mn} \sigma_{Mn}} + 1 \right)}{\frac{N_H \sigma_H}{N_{Mn} \sigma_{Mn}} (1 - p) + 1} \times \frac{1}{k \tau (1 - e^{-TB|\tau|} (1 - e^{-T_Z|\tau|} e^{-T_W|\tau|} \tau))} \quad (8)$$

Tabelle 1 zeigt die Meßergebnisse von A sowie von N_H/N_{Mn} .

Für die Messung von p wird auf 3.3. verwiesen.

3.2. Berechnung des Wirkungsquerschnittsverhältnisses von Mangan und Wasserstoff aus den Meßdaten

σ_H/σ_{Mn} läßt sich aus folgender Gleichung bestimmen

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_{Mn}} = \frac{\frac{N_{Mn}}{N_{H2}}}{\frac{N_{H1}}{N_{H2}} \int \Phi_1 dV - 1}.$$

N_{Mn} = Manganatome pro Volumeneinheit in der $MnSO_4$ -Lösung,

N_{H1} = Wasserstoffatome pro Volumeneinheit in Wasser,

N_{H2} = Wasserstoffatome pro Volumeneinheit in der $MnSO_4$ -Lösung,

Φ_1 = Neutronenfluß in Wasser,

Φ_2 = Neutronenfluß in der $MnSO_4$ -Lösung.

Die induzierte Aktivität B der Sonden ist proportional dem jeweiligen Neutronenfluß Φ . Nimmt man für die Messungen in der Mangansulfatlösung und in Wasser jeweils die gleichen Folien in der gleichen Bestrahlungsanordnung, so kann man schreiben

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_{Mn}} = \frac{\frac{N_{Mn}}{N_{H2}}}{\frac{N_{H1}}{N_{H2}} \int B_1 dV - 1}.$$

Bei dieser Messung waren die Folien, der Aluminiumrahmen zu ihrer Befestigung, die Abstände der Folien von der Quelle und die Zählanlage dieselben. Es gilt dann

$$\frac{\int B_1 dV}{\int B_2 dV} = \frac{4\pi k f B_1 \tau^2 d\tau \cdot F_{th1}}{4\pi k f B_2 \tau^2 d\tau \cdot F_{th2} F_{se}} = \frac{\int B_1 \tau^2 d\tau \cdot F_{th1}}{\int B_2 \tau^2 d\tau \cdot F_{th2} F_{se}}.$$

Hierbei ist k die Nachweiswahrscheinlichkeit der Zählanlage gegenüber der β -Emission der Folie, r der Abstand von der Quelle, F_{th} eine Korrektur der Flußstörung durch die Sonden und F_{se} eine Korrektur des Fehlers, der durch Absorption von Neutronen in Schwefel und durch entweichende Neutronen entsteht. Die Korrektur der Flußstörung durch die Sonden

$F_{th} = \frac{\text{wirklicher Wert}}{\text{gemessener Wert}}$ wurde nach TITTLE [51] vorgenommen. In der Mangansulfatlösung (0,079 g Mn

Tabelle 1

Versuch	A Impulse/ T_Z	T_B min	T_W min	T_Z min	$Z_c \cdot k$ 1/min	N_H/N_{Mn}	Datum
<i>Ra-Be-Quelle</i>							
1	15410300 \pm 120500	1000	125	120	293300 \pm 4200	60,65 \pm 0,25	12. 3. 57
2	15482700 \pm 120000	1000	140	125	285900 \pm 4200	60,19 \pm 0,25	14. 3. 57
3	13900800 \pm 96000	1090	100	90	295600 \pm 4200	60,46 \pm 0,25	27. 3. 57
4	13937100 \pm 97000	1000	95	90	290900 \pm 4200	60,52 \pm 0,25	29. 3. 57
5	13846000 \pm 98000	900	95	90	290800 \pm 4200	60,67 \pm 0,25	7. 10. 57
6	13728300 \pm 98000	900	95	90	288400 \pm 4200	60,38 \pm 0,25	9. 10. 57
Mittel					290800 \pm 1800	60,48 \pm 0,06	
7	9043500 \pm 58000	1005	105	90	197300 \pm 340	112,75 \pm 0,4	18. 3. 57
8	9043500 \pm 62500	1000	105	90	197300 \pm 340	113,36 \pm 0,4	20. 3. 57
9	9293800 \pm 57000	1090	100	90	197600 \pm 340	112,6 \pm 0,4	22. 3. 57
10	9277400 \pm 54500	1000	100	90	198000 \pm 340	112,4 \pm 0,4	25. 3. 57
Mittel					197550 \pm 170	112,78 \pm 0,15	
<i>Po-Be-Quelle</i>							
11	64097000 \pm 450000	900	95	10	11666000 \pm 70000	60,97 \pm 0,25	25. 9. 57
12	66063300 \pm 460000	900	125	10	11736000 \pm 70000	60,58 \pm 0,25	27. 9. 57 (auf 25. 9.)
Mittel					11700000 \pm 35000	60,77 \pm 0,28	

pro g Lösung) betrug sie $F_{th MnSO_4} = 1,185$, in Wasser hingegen $F_{th H_2O} = 1,20$.

zwei Korrekturen berücksichtigt werden: Es bleibt ein Anteil der Resonanzneutronen im Cadmium sorbiert, dagegen gelangen thermische Neutronen durch das Cadmium hindurch.

Diese Korrekturen wurden mit den Meßwerten von MARTIN [50] verglichen und stimmen überein.

Der Anteil der im Cadmium sorbierten Resonanzneutronen betrug danach 1%. Von den thermischen Neutronen gelangten 0,2% durch die Cadmiumhülle.

Das Ergebnis der Messung war

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_{Mn}} = 0,0249 \pm 0,0004,$$

was mit dem Wert übereinstimmt, den man erhält, wenn man einen Mittelwert aus verschiedenen Messungen für σ_H und σ_{Mn} dividiert. Man erhält $\sigma_H/\sigma_{Mn} = 0,0246 \pm 0,0004$ [σ_{Mn} , s. Abschn. 1.2.; σ_H : 56, 57 und 59].

Die Kurven $Br^2 = f(r)$ wurden im Bereich $4 < r < 26$ durch Meßpunkte festgelegt. Durch vorbereitende Messungen war die Form der Kurven bekannt. 7 bis 8 Meßpunkte genühten daher zur quantitativen Bestimmung. Für $r > 16$ cm im thermischen Bereich und $r > 12$ cm im Goldresonanzbereich gehorchten die Kurven der Exponentialfunktion $Br^2 = \text{const} \exp(-r/\lambda)$. Nach dieser Funktion wurden die Kurven für $r > 26$ cm extrapoliert. Dabei ergab sich bei der Kurve in der Mangansulfatlösung $\lambda = 10,8$ und in Wasser $\lambda = 10,8$.

Die Kurve für $r < 4$ cm bis zum Rand der Neutronenquelle wurde nach einer Gauß-Funktion

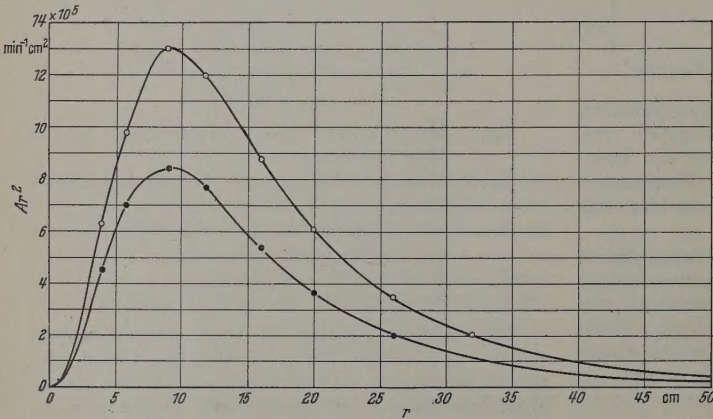


Abb. 10. Verteilung der thermischen Neutronen einer Ra- α -Be-Quelle. —○— In Wasser; —●— in $MnSO_4$ -Lösung (0,079 g Mn/g Lösung)

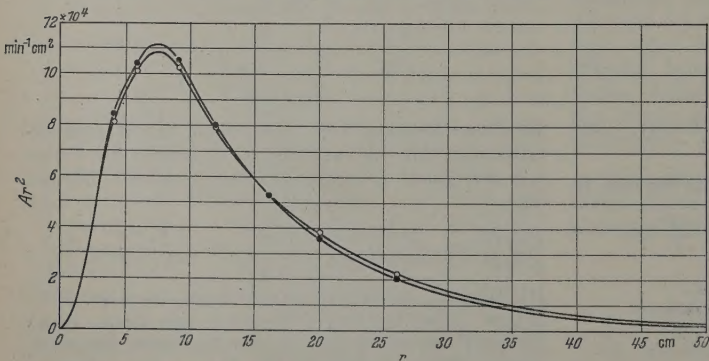


Abb. 11. Verteilung der Goldresonanzneutronen (4,9 eV) einer Ra- α -Be-Quelle. —○— In Wasser; —●— in $MnSO_4$ -Lösung (0,079 g Mn/g Lösung)

Die Korrektur auf Einfang durch Schwefel und Entweichen von Neutronen betrug 1%.

Bei der Messung der epithermischen Aktivierung des Goldes mit den cadmiumbedeckten Folien mußten

$\gamma = \text{const} \cdot r^2 \cdot \exp(-a \cdot r^2)$ extrapoliert [52, 64],
bei die Parameter aus den Meßpunkten bei $r=4,1$
 $r=5,9$ cm bestimmt wurden.

thermisch Goldresonanz

ser. $a = 0,0163$ 0,028
Mangansulfatlösung . . . $a = 0,0167$ 0,029

erhalb der Quelle wurde der gleiche Fluß wie am
angenommen (s. 3.4.4.).

3. Bestimmung des Resonanzvermeidungsfaktors p

Unter der Voraussetzung, daß praktisch alle
Neutronen, die die Quelle verlassen, in unserer Lösung
absorbiert werden, ist nach Abschn. 3.1. Gl. (5)
 $Q = p$.

Die Aktivierung im Resonanzgebiet gehorcht
der Gleichung

$$B = \frac{q}{\xi N \sigma_S} \int \frac{\sigma_a}{E} dE \quad [52]$$

mit der Moderationsdichte, $\xi N \sigma_S$ die Moderations-
stärke des Moderators und $\int \frac{\sigma_a}{E} dE$ das Resonanz-
integral des Gases

$$B dV = \frac{1}{\xi N \sigma_S} \int q dV \int \frac{\sigma_a}{E} dE = \frac{Q}{\xi N \sigma_S} \int \frac{\sigma_a}{E} dE.$$

Wasser

$$\int_V B_1 dV = \frac{Q}{(\xi N \sigma_S)_1} \int \frac{\sigma_a}{E} dE.$$

Mangansulfatlösung

$$\int_V B_2 dV = \frac{Q}{(\xi N \sigma_S)_2} \int \frac{\sigma_a}{E} dE$$

$$p = \frac{Q_{\text{th}}}{Q} = \frac{\int_V B_2 dV (\xi N \sigma_S)_2}{\int_V B_1 dV (\xi N \sigma_S)_1}.$$

Bei der Auswertung der Messung mußten die gleichen
Korrekturen angebracht werden, wie bei der Messung
 $\sigma_{\text{H}}/\sigma_{\text{Mn}}$.

Zusätzlich muß bei dem Ergebnis von p noch der
Anteil von 4,9 eV bis ∞ berücksichtigt werden.
Dies ist allerdings sehr gering.

$$\text{Einfang} = 1 - e^{-\frac{N_{\text{Mn}}}{\xi N \sigma_S} \int_{4,9 \text{ eV}}^{\infty} \frac{\sigma_{\text{th}}}{E} dE} = 0,0016 \quad [52].$$

Es wurde eine um 0,16% erhöhte Absorption hochener-
getischer Neutronen in der Mangansulfatlösung gegen-
über dem Wasser verursacht durch Sauerstoff
berücksichtigt (vgl. 3.5.).

Die Meßergebnisse waren:

Lösung 0,079 g Mn/g Lösung . . $p_1 = 0,994 \pm 0,001$
Lösung 0,047 g Mn/g Lösung . . $p_2 = 0,997 \pm 0,001$,

wurde rechnerisch aus p_1 ermittelt.

Eine Berechnung von p_1 aus dem Resonanzintegral
Mn [54, 42, 45], dessen Wert als Mittel aus drei
Messungen zu 7,3 b (ohne 1/v-Absorption) angenommen
wurde, ergab $p_1 = 0,994$. Dies stimmt mit unserer
Messung gut überein.

4. Korrekturen bei der Berechnung der Quellstärke

4.4.1. Entweichende Neutronen. Das Volumen
des Moderators ist so groß, daß fast alle Neutronen
absorbiert werden. Der Prozentsatz der ent-

weichenden Neutronen ist gegeben durch das Verhält-
nis des Integrals über die Fläche für $r > 50$ cm zur
Gesamtfläche. Berücksichtigt man noch, daß sich
außerhalb der Kugel ein anderes Medium befindet als
innerhalb, was einen zusätzlichen Verlust bedingt, so
kommt man auf $(1,6 \pm 0,3)\%$ entweichende Neutronen.

3.4.2. Absorption thermischer Neutronen durch
Schwefel. Die Einflüsse der Verunreinigungen des
 $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ reinst, sowie die des destillierten
Wassers sind zu vernachlässigen. Jedoch bedingt
die Anwesenheit von Schwefel eine kleine Korrektur.

Der Anteil des Schwefels an der Absorption ther-
mischer Neutronen ist gegeben durch

$$\frac{N_S \sigma_S}{N_H \sigma_H + N_{\text{Mn}} \sigma_{\text{Mn}} + N_S \sigma_S}$$

er bemißt sich bei einer Konzentration der Lösung
von 0,079 g Mn/g Lösung zu $(1,4 \pm 0,002)\%$ und von
0,047 g Mn/g Lösung zu $(1,0 \pm 0,002)\%$.

3.4.3. Absorption von Neutronen in Sauerstoff. Die
Absorption thermischer Neutronen in Sauerstoff ist
zu vernachlässigen, da der Einfangsquerschnitt kleiner
als 0,2 mb ist. Bei höheren Energien dagegen, ab
etwa 4 MeV, tritt eine $\text{O}^{16}(n, \alpha)\text{C}^{13}$ und eine $\text{O}^{16}(n, p)\text{N}^{16}$
Reaktion auf [55, 56, 14]. Nach Messungen von
DE TROYER und TAVENNER [14] werden 2,5% der
Neutronen eine Ra- α -Be-Neutronenquelle durch den
Sauerstoff in Wasser absorbiert. Berücksichtigt man,
daß in unserer Mangansulfatlösung eine andere Sauer-
stoffkonzentration herrscht als in Wasser, erhält man
den Anteil der im Sauerstoff absorbierten Neutronen

bei 0,079 g Mn/g Lösung zu 2,7%,

bei 0,047 g Mn/g Lösung zu 2,6%.

3.4.4. Absorption thermischer Neutronen in der
Quelle. Ein Teil der Neutronen wird nach Erreichung
thermischer Energie in die Neutronenquelle gestreut
und dort absorbiert. Eine Abschätzung des makro-
skopischen Wirkungsquerschnittes des Quellenmate-
rials ergibt, daß dieser in der gleichen Größenordnung
liegt, wie der der MnSO_4 -Lösung. Man erhält demnach
eine gute Korrektur, wenn man annimmt, daß die
Neutronen, die nach Abb. 10 in den Bereich der Quelle
fallen, auch von dieser wie in der Lösung absorbiert
werden. Nach dieser Überlegung absorbiert die

Ra-Be-Quelle 0,1%, die

Po-Be-Quelle 1,2% der gesamten Neutronen.

Tabelle 2

Messung				
4 π -Messung		Eichung der Zählanlage		
Volumen der Eichlösung ml	Zerfallsrate 1/min	Volumen der Eichlösung ml	Zählrate/min	k
0,0307 $\pm 0,00006$	8736 \pm 9	0,7249 $\pm 0,0008$	1812 \pm 6	0,00866
0,03027 $\pm 0,00006$	35840 \pm 190	0,7249 $\pm 0,0008$	7409 \pm 20	0,00863

Mittelwert $k = 0,00865 \pm 0,00013$.

3.5. Eichfaktor k

Die Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung der
Ergebnisse der Eichmessungen und den Wert des
daraus errechneten Faktors k .

Tabelle 3. Quellstärke der Neutronenquellen

$Z_e \cdot k$ 1/min	N_H/N_{Mn}	σ_H/σ_{Mn}	p	f_a	f_s	f_o	f_Q	f	k	Q Neutr./min	Q Neutr.
------------------------	--------------	------------------------	-----	-------	-------	-------	-------	-----	-----	----------------	------------

Ra-Be-Quelle BR 3394 — März und Oktober 1957

290800	60,48	0,0249	0,994	1,016	1,014	1,027	1,001	1,059	0,00866	$88,46 \cdot 10^6$	1,47
± 1800	$\pm 0,06$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,001$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,003$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,004$	$\pm 0,00013$	$\pm 1,6\%$	$\pm 1,6\%$
197550	112,78	0,0249	0,997	1,016	1,010	1,026	1,001	1,054	0,00866	$90,93 \cdot 10^6$	1,51
± 170	$\pm 0,15$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,001$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,003$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,004$	$\pm 0,00013$	$\pm 1,6\%$	$\pm 1,6\%$

Mittelwert aus beiden Messungen $Q = 1,49 \cdot 10^6$ Neutronen/sec $\pm 1,5\%$.

Po-Be-Quelle Po-25C-Aug 57-001 am 25. 9. 57

11700000	60,77	0,0249	0,994	1,016	1,014	1,027	1,012	1,071	0,00866	$36,07 \cdot 10^8$	6,01
± 35000	$\pm 0,28$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,001$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,003$	$\pm 0,006$	$\pm 0,005$	$\pm 0,00013$	$\pm 1,6\%$	$\pm 1,6\%$

Dieser Quelle lag ein Eichschein vom 2. 9. 57 bei mit der Angabe

$$Q = (6,6 \pm 0,9) \cdot 10^7 \text{ Neutronen/sec.}$$

Unser Meßwert auf den 2. 9. 57 reduziert

$$Q = (6,74 \pm 0,11) \cdot 10^7 \text{ Neutronen/sec.}$$

Der Vergleich zeigt Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

3.6. Quellstärke

Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der einzelnen Meßwerte und die daraus errechneten Ergebnisse der Quellstärken.

3.7. Änderung der Quellstärke mit der Zeit

Ra- α -Be-Quelle

Unter Berücksichtigung der Folgeprodukte des Radiums und deren Beitrag zur Neutronenerzeugung

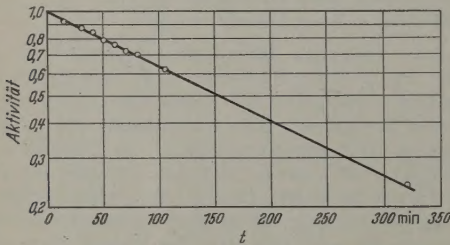


Abb. 12. Zerfallskurve des Mn^{44}

gelangt man zu folgender Formel für die Änderung der Quellstärke mit der Zeit:

$$Q = Q_0 [1 + 0,18 (1 - 1,018 e^{-0,0314 t} + 0,018 e^{-1,82 t})] \quad [64]$$

t in Jahren.

Ist das Radium mit dem kurzlebigen Folgeprodukten im Gleichgewicht, so beträgt die Änderung der Quellstärke am Anfang pro Jahr nur etwa 0,3%. Für Q_0 können wir also im Rahmen unserer Meßgenauigkeit den gemessenen Wert der Quellstärke nehmen:

$$Q_0 = 1,49 \cdot 10^6 \text{ Neutronen/sec}$$

$$t = 0 \text{ liegt im Jahre 1956.}$$

Po-Be-Quelle

Die Formel ist hier einfacher, da das Folgeprodukt des Po^{210} stabil ist.

$$Q = Q_0 \cdot e^{-0,00499 t} \quad t \text{ in Tagen}$$

$$Q_0 = 6,01 \cdot 10^7 \text{ Neutronen/sec am 25. 9. 1957.}$$

4. Diskussion der Messungen

Bei der Bestimmung der Anzahl A der in der Lösung aktivierten Mn-Atome wurden stets mehrere Messungen gemacht und der mittlere Fehler gebildet. beläuft sich auf maximal $\pm 0,6\%$. Bei der Messung σ_H/σ_{Mn} sowie p übersteigt der Fehler des Integrals über den gemessenen Bereich, dessen Integration den Hauptanteil ausmacht, 0,5% nicht. Die Extrapolation für $r > 26$ cm erhält bis $r = 41$ cm auch keinen großen Fehler. Bei $r > 41$ cm gehen zusätzlich Neutronen die umgebende Luft verloren. Durch die Extrapolation kommt das aber nicht zur Wirkung, während Neutronenverluste außerhalb der Kugel, sowie der Fang in Schwefel durch eine Korrektur berücksichtigt wird. Für die Extrapolation im Bereich $r < 4$ cm der Fehler bei der Goldresonanzmessung ziemlich groß ($\pm 5\%$), doch beträgt die Fläche nur 8% des gesamten Integrals und trägt somit nur wenig zum Gesamtfehler bei. Bei der Messung der thermischen Neutronenverteilung bewegt sich der Fehler dieser Extrapolation in der gleichen Größenordnung wie bei den übrigen Flächen. Insgesamt gelangt man für das Integral über Br^2 zu einem Fehler von

$$\text{thermisch: } \pm 0,3\%,$$

$$\text{Goldresonanz: } \pm 0,4\%.$$

Der Fehler des Eichfaktors k setzt sich zusammen aus dem mittleren Fehler aus beiden Messungen, einem Fehler der durch die Pipetteneichung entsteht und einer $\pm 1\%$ Unsicherheit in der 4π -Rohreichung und beläuft sich auf $\pm 1,5\%$.

Abb. 12 zeigt die Abfallkurve der Aktivität eines Mn^{56} -Präparates. Die daraus ermittelte Halbwertszeit von 155 min stimmt mit den Angaben in der Literatur überein. Die Quellstärke der Neutronenquelle setzt sich nun aus zehn voneinander unabhängigen Größen zusammen. Die Fehler dieser Größen kann man dann als unabhängige statistische Schwankungen ansehen und man darf den mittleren Fehler bilden. Er beläuft sich auf $\pm 1,6\%$.

Ra-Be-Quelle März—Oktober 1957

$$0,079 \text{ g Mn/g Lösung } 1,47 \cdot 10^6 \pm 1,6\% \text{ Neutronen/sec}$$

$$0,047 \text{ g Mn/g Lösung } 1,51 \cdot 10^6 \pm 1,6\% \text{ Neutronen/sec}$$

Tabelle 4. Vergleich verschiedener Ra- α -Be-Quellen

Autor	Jahr	Neutronenindikator-Eichung	mC Ra	Neutronen/sec · mC Ra
E., GOLDBABER [6] . . .	1946	MnSO ₄ -Lösung. Vergleich Mn ⁵⁶ -UX ₂ (geeicht)	100	8,6 · 10 ² ± 10%
WALKER [4]	1946	Borsäurelösung. In und Mn-Folien-Eichung mit Bor-trifluoridzählern	500	1,18 · 10 ⁴ ± 5%
HARRIS [7]	1947	B(n, α) Li-Reaktion-Heliumbestimmung	504	1,1 · 10 ⁴ ± 7%
u. a. [12]	1948	Indiumfolien, graphische Integration, geeichter Fluß	1000	1,4 · 10 ⁴
HUBER [8]	1949	MnSO ₄ -Lösung-Absolutbestimmung Mn ⁵⁶ -2 π -Rohr	96,49	0,63 · 10 ⁴ ± 7,5%
u. a. [9]	1950	Indiumfolien, graphische Integration, geeichter Fluß	501,87	0,61 · 10 ⁴ ± 5%
ER [10]	1951	Pileoszillator	1290	0,75 · 10 ⁴ ± 4,5%
SON [11]	1953	1. Goldfolien. 2. BF ₃ -Kammern in Borsäurelösung graphische Integration. Goldabsoluteichung	250	1,04 · 10 ⁴ ± 3%
ER, TAVERNIER [14] . .	1954	Goldfolien, Dysprosiumfolien, Graphische Integration Koinzidenz Goldabsoluteichung,	502,4	1,55 · 10 ⁴ ± 2%
WEZ, DEL RIO [13] . . .	1954	Dysprosiumfolien, graphische Integration. Eichung über Absolut- β -Messung von Indium	500	1,17 · 10 ⁴ ± 13%
NTA, HUBER [17] . . .	1956	Goldfolien, mechanische Integration. Koinzidenz Goldeichung	101,97	1,48 · 10 ⁴ ± 2,8%
e Quelle	1957	MnSO ₄ -Lösung, 4 π -Absoluteichung von Mn ⁵⁶	100	1,49 · 10 ⁴ ± 1,6%

Wert aus beiden Messungen $1,49 \cdot 10^6 \pm 1,5\%$
Neutronen/sec.

Quelle 25. 9. 57.

g Mn/g Lösung $6,01 \cdot 10^7 \pm 1,6\%$ Neutronen/sec.

möglicher systematischer Fehler ist in diesen
oben nicht eingeschlossen.

abelle 4 soll noch einen Überblick über ver-
dene Messungen von Ra- α -Be-Quellen bringen.

Zusammenfassung

Die absolute Neutronenemission einer 100 mC
Be und einer 25 C Po- α -Be-Quelle wurde ge-
nen. Die emittierten Neutronen wurden in einer
ansulfatlösung moderiert und absorbiert. Aus
a Teil der Lösung wurde das Mangan gefällt
nach Trocknung mit geeichten γ -Zählrohren die
rität gemessen. Bei bekanntem Wirkungsquer-
tsverhältnis von Wasserstoff und Mangan kann
as die Quellenemission errechnet werden. Die
ung der Zählrohre erfolgte mit einem Mn⁵⁶-Prä-
aus einer Lösung, deren Aktivität pro Volumen-
it mit einem 4 π -Zählrohr bestimmt wurde.

as Wirkungsquerschnittsverhältnis σ_H/σ_{Mn} wurde
in Messung der thermischen Neutronenverteilung
asser und Mangansulfatlösung bestimmt.

er Resonanzeinfang von Neutronen durch Man-
vurde durch Bestimmung der Flußverteilung der
esonanzneutronen in Wasser und Mangansulfat-
g ermittelt.

ur Berücksichtigung der Absorption von Neu-
n in Schwefel, Sauerstoff und dem Quellenmate-
wurden kleine Korrekturen angebracht. Auch
eringe Anzahl der aus der Lösung entweichenden
ronen wurde durch eine Korrektur berücksich-

ern Professor H. MAIER-LEIBNITZ danke ich für
Anregung dieser Arbeit, sowie für seine stete
Unterstützung in Rat und Tat während ihrer Aus-
ung am Laboratorium für Technische Physik der
aischen Hochschule München.

für ihre freundliche Unterstützung in Fragen der
ie und Radiochemie danke ich den Herren
F. BAUMGÄRTNER, Dr. R. SIZMANN und Herrn
NDERMANN.

Den Herren Dr. M. POLLERMANN und Dr. R. MI-
SENTA danke ich für ihre Unterstützung bei der Be-
nutzung des Forschungs-Reaktors München.

Herrn R. ENGELMANN danke ich für die Über-
lassung des 4 π -Zählrohrs und seine Hilfe bei der
Anwendung desselben.

Literatur: [1] JAECKEL, R.: Z. Physik **91**, 493 (1934). —
[2] AMALDI, E., and E. FERMI: Phys. Rev. **50**, 899 (1936). —
[3] PANETH, E.A., E. GLÜCKAUF and H. LOLEIT: Proc. Roy.
Soc. Lond. **157**, 412 (1936). — [4] WALKER, R.L.: MDDC-414.
[5] BAKKER, C.I.: Physica, Haag **4**, 723 (1937). — [6] O'NEAL,
R.D., and G. SCHARFF-GOLDBABER: Phys. Rev. **69**, 368
(1946). — [7] SEIDL, F.G.P., and S.P. HARRIS: Rev. Sci.
Instrum. **15**, 897 (1947). — [8] ALDER, F., u. P. HUBER:
Helv. phys. Acta **22**, 368 (1949). — [9] BRACCI, A., U. FAC-
CHINI e E. GERMAGNOLI: Nuovo Cim. **7**, 881 (1950). — [10]
LITTLER, D.J.: Proc. Phys. Soc. Lond. **A 64**, 638 (1951). —
[11] LARSSON, K.E.: Ark. Fys. **7**, 323 (1953). — [12] AG-
NEW, H.M., H.L. ANDERSON, G. MILLER, I.M. ROBERTS,
M.D. WITTACKER and E.O. WOLLAN: MDDC-878. — [13]
RODRIGÜEZ, E., y C. SANCHEZ DEL RIO: An. Real Soc. esp.
Fis. y Quim. (Madrid) **A 50**, 27 (1954). — [14] TROYER, A. DE,
et G.C. TAVERNIER: Bull. Cl. Sci. Acad. **40**, 150 (1954). —
[15] JUREN, J.H. DE, D.W. PADGETT and L.F. CURTIS: J.
Res. Nat. Bur. Stand. **55**, 63 (1955). — [16] JUREN, J. DE, and
J. CHIN: J. Res. Nat. Bur. Stand. **55**, 311 (1955). — [17] JEN-
SEN, P., H.P. TERFLOTH u. H. AVERDUNG: Z. Naturforsch.
10a, 825 (1955). — [18] PLANTA, C. v., u. P.H. HUBER: Helv.
phys. Acta **29**, 375 (1956). — [19] SEREN, L., H.N. FRIED-
LÄNDER and S.-H. TURKEL: Phys. Rev. **72**, 888 (1947). —
[20] GRIMELAND, B., E. HELLSTRAND et F. NETTER: C. R.
Acad. Sci., Paris **232**, 2089 (1951). — [21] POMERANCE H.:
Phys. Rev. **83**, 641 (1953). — [22] BARTHELOMEW, R.M.,
R.C. HAWKINS W.F. MERRITT and L. YAFFE: Canad. J.
Chem. **31**, 204 (1953). — [23] JUREN, J. DE, and J. CHIN:
Phys. Rev. **99**, 191 (1955). — [24] CARTER, R.S., H. PA-
LEVSKY, V.W. MYERS and D.J. HUGHES: Phys. Rev. **92**,
716 (1953). — [25] EGELSTAFF, P.A.: J. Nucl. Energy **1**, 57
(1954). — [26] LIVINGOOD, J.J., and G.T. SEABORG: Phys.
Rev. **54**, 391 (1938). — [27] PERLMANN, M.L., and S. FRIED-
LÄNDER: Phys. Rev. **74**, 297 (1948). — [28] BISHOP, G.R.,
R. WILSON and H. HALBAN: Phys. Rev. **77**, 416 (1950). —
[29] BARTHELOMEW, R.M., F. BROWN, W.D. HOWELL, W.R.S.
SHOREY and L. YAFFE: Canad. J. Phys. **31**, 714 (1953). —
[30] LOCKETT, E.E., and R.H. THOMAS: Nucleonics **11** (3), 14
(1953). — [31] METZGER, F.R., and W.B. TODD: Phys. Rev.
92, 904 (1953). — [32] MITCHELL, A.C.G.: Rev. Mod. Phys.
22, 36 (1950). — [33] ELLIOTT, L.G., and M. DEUTSCH: Phys.
Rev. **64**, 321 (1953). — [34] GERMAGNOLI, E., A. MALVICINI e
L. ZAPPA: Nuovo Cim. **10**, 1388 (1953). — [35] GARCIA
MUNOZ, M., u. D. MAEDER: Helv. phys. Acta **28**, 359 (1955). —
[36] GOLDBABER, M., and A.A. YALOW: Phys. Rev. **69**, 47
(1946). — [37] RAINWATER, L.J., W.W. HAVENS jr., C.C. WU
and J.R. DUNNING: Phys. Rev. **71**, 65 (1947). — [38] BAR-
BRE, N.H., and M. GOLDBABER: Phys. Rev. **71**, 141 (1947). —
[39] BARBRE, N.H., and M. GOLDBABER: Phys. Rev. **72**, 164

(1948). — [40] HARRIS, S.P., C.O. MUEHLHAUSE and G.E. THOMAS: Phys. Rev. **79**, 11 (1950). — [41] HIBDON, C.T.: Phys. Rev. **79**, 747 (1950). — [42] HARRIS, S.P., C.T. HIBDON and C.O. MUEHLHAUSE: Phys. Rev. **80**, 1014 (1950). — [43] STUBBINS, W.F.: Phys. Rev. **84**, 902 (1951). — [44] HIBDON, C.T., A. LANGSDORF and R.E. HOLLAND: Phys. Rev. **85**, 595 (1952). — [45] MACKLIN, R.L., and H.S. POMERANCE: Progr. Nucl. Energy **1**, 179. — [46] SEIDL, F.G.P., D.J. HUGHES, H. PALEVSKY, J.S. LEVIN, W.J. KATO and N.G. SYÖSTRAND: Phys. Rev. **95**, 476 (1954). — [47] BOLLINGER, L.M., D.A. DAHLBERG and R.R. PALMER: Phys. Rev. **95**, 645 (1954). — [48] BOLLINGER, L.M., D.A. DAHLBERG, R.R. PALMER and G.E. THOMAS: Phys. Rev. **100**, 126 (1955). — [49] GLASSTONE, S., and H.E. EDLUND: The Elements of Nuclear Reactor Theory. New York 1955. — [50] MARTIN, D.H.: Nucleonics **13** (3), 52 (1955). — [51] TITTLE, C.W.: Nucleonics **9** (1), 60 (1951). — [52] HUGHES, D.J.: Pile Neutron Research. New York 1953. — [53] HUGHES, D.I., and I.A. HARVEY: Neutron Cross Sections. Brookhaven Nat. Lab., New York 1955. — [54] LICHTENBERGER, N.V., R.G.

NOBLES, G.D. MONK, H. KUBITSCHKE and S.M. DA Phys. Rev. **72**, 164 (1948). — [55] SEITZ, I., u. P. HUBER phys. Acta **28**, 227 (1955). — [56] ELLIOT, L.G., E. and A. MAY: Canad. J. Res. **1948**, 386. — [57] KUNZ, J. SCHINTLMISTER: Tabellen der Atomkerne. Berlin demie-Verlag 1958. — [58] HAMMERMESH, H., G.R. and S. WEXLER: Phys. Rev. **90**, 603 (1953). — [59] H.S.P., C.O. MUEHLHAUSE, D. ROSE, D. SCHROEDER, THOMAS jr. and S. WEXLER: Phys. Rev. **91**, 125 (1953). — [60] DARDEL, C.v., and A.E. WALTNER: Phys. Rev. **91** (1953). — [61] SPRINGER, T.: Diss. München 1957. HEISENBERG, W.: Theorie der Neutronen. Göttingen [63] ERBER, I., W. RIEDER and E. BRODA: Nature, **165**, 810 (1950). — [64] HULL, E.: Z. phys. Chem. **45**.

Dr.-Ing. PETER WUNDERER,
Laboratorium für Technische Physik
der Technischen Hochschule München

Jetzt: AEG-Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft.
Studiengruppe-EL/M, München 2, Gabelsbergerstraße

Energieverteilung der Wasserstoff-Ionen aus einer Hochfrequenz-Ionenquelle

Von GÜNTER FORST

Mit 11 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. September 1958)

Einleitung

Über die Energieverteilung der aus einer Hochfrequenz-Ionenquelle extrahierten Wasserstoff-Ionen wurde bereits an mehreren Stellen berichtet. BAYLY

lung der Wasserstoff-Ionen vom Sondenstrom, der Sondenspannung und der Senderleistung ab und weniger als 40 bis 50 eV betragen kann. mittlere Energie der Ionen war teilweise 10 größer, als der Sondenspannung entsprach. untersuchte die Energieverteilung ohne Separation der Ionen in die verschiedenen Massenanteile.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Energieverteilung der aus einer Hochfrequenz-Ionenquelle extrahierten Wasserstoff-Ionen genauer untersucht werden. Ein Teil der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist in der Dissertation [5] des Verfassers und in einem Vortrag [6] bekanntgegeben worden.

Versuchsanordnung

Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

In dem aus Pyrex oder Jenaer Gerätéglass 20 cm langen Entladungsrohr herrschte ein Wasserdruck p in der Größenordnung von 10^{-2} Torr. In dem vom Entladungsrohr durch die Düse getrennten Untersuchungsraum betrug der Druck 10^{-4} bis 10^{-5} Torr. Ein Sender mit einer Frequenz von 40,68 MHz induzierte im Entladungsrohr inductiv eine Gasentladung. Als Richtwert für die Senderleistung N wurde der Kathodenstrom der Senderöhre gemessen.

Die in der Gasentladung erzeugten Ionen wurden durch eine Sondenspannung U_S von 0 bis 5 kV extrahiert. Ein Widerstand begrenzte den Sondenstrom I_S .

Aus dem durch die Düse tretenden Ionenstrahl wurde durch die fest angeordnete Blende B_1 und die justierbare Blende B_2 ein schmales Bündel mit einer Apertur in der Größenordnung von 10^{-3} a erzeugt. Dieses Bündel gelangte in ein Magnetfeld, welches die verschiedenen Ionenmassen separat ablenkte. Nach Ablenkung um 8° wurden die Ionen durch eine konzentrisch zur Gegenfeldlinse angeordnete

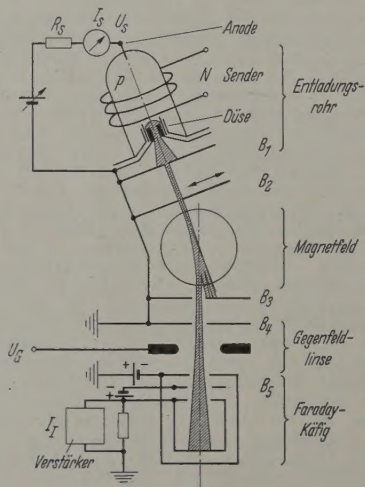


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung

und WARD [1] schätzten die Breite der Energieverteilung der Wasserstoff-Ionen auf maximal 1200 eV; der größte Teil der Ionen sollte eine Energieverteilung von weniger als 100 eV Breite haben. HALL [2] schloß aus der Form der Maxima, die er bei der magnetischen Aufspaltung des Wasserstoff-Ionenstrahles in verschiedene Massen erhielt, auf relativ energiehomogene Ionen. CILENŠEK [3] ermittelte mit einer einfachen Gegenfeldanordnung überschlägig eine Breite der Energieverteilung der Wasserstoff-Ionen von 200 eV. ERÖ [4] stellte fest, daß die Breite der Energieverteilung

und B_4 in die optische Achse der Gegenfeldlinse geführt.

Als Energieanalysator dienende Gegenfeldlinse wurde durch die auf variablem Potential U_G liegende Mittelelektrode, die auf Erdpotential liegende Blende B_4 und den auf einem Potential von -60 V liegenden Mantel des Faraday-Käfigs gebildet¹. Der Mantel des Faraday-Käfigs lag auf einem negativen Potential, um ein Durchgreifen des positiven Ionenstrahls durch die Käfigöffnung zu verhindern.

Durch die Gegenfeldlinse gelangten die Ionen in den Faraday-Käfig. Der Ionenstrom in den Käfig I_I wird mit Hilfe eines Gleichspannungs-Verstärkers gemessen. Die Stromempfindlichkeit der Anordnung beträgt bis zu $1 \cdot 10^{-14}$ A/Skt. Die im Käfig ausgelösten Sekundärelektronen wurden durch ein Potential von 100 V an der Blende B_5 zurückgedrängt.

Energie-Auflösungsvermögen der Gegenfeldlinse

In der Gegenfeldlinse werden alle Ionen reflektiert, die eine kleinere Energie besitzen, als dem Sattelpotential in der Gegenfeldlinse entspricht. Dagegen werden alle Ionen durchgelassen, die eine größere Energie besitzen, als dem jeweils höchsten Potential am Weg durch die Gegenfeldlinse entspricht.

Als „Energie-Auflösungsvermögen“ der Gegenfeldlinse wird das Verhältnis der Energie der Ionen zu der messbaren Verbreiterung der Energieverteilung definiert, die allein durch die Gegenfeldlinse verursacht wird. Die scheinbare Verbreiterung der Energieverteilung der Ionen wird um so geringer sein, je kleiner der Strahldurchmesser des Ionenstrahls ist, je tiefer die Ionen mit abnehmender Entfernung von der optischen Achse kleinere Potentiale in der Gegenfeldlinse zu überwinden haben.

Der durch die Gegenfeldlinse in den Käfig gelangende Ionenstrom I_I in Abhängigkeit von der Gegenfeldspannung U_G (im folgenden kurz Gegenspannungskurve genannt) entspricht der integralen Energieverteilung der Ionen.

Als „Breite der Energieverteilung“ (bzw. „Breite der Gegenspannungskurven“) wird der kleinste Energiebereich (bzw. Spannungsbereich der Gegenspannungskurve) definiert, der 90% des Gesamtstromes enthält.

Die vorstehenden Überlegungen gelten sinngemäß für Elektronen. Die Gegenfeldlinse (Linse Nr. 1) wird mit Elektronen bekannter Energieverteilung untersucht.

Eine Glühkathode mit einer Temperatur von etwaungsweise 2300°C emittierte Elektronen mit einer Strahlstromdichte von maximal $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm². Für die Elektronen eine Maxwell-Verteilung annehmen, so folgt theoretisch eine Breite der Energie-

verteilung von rund $0,9$ eV. Die Elektronen wurden mit 5 kV beschleunigt.

Zunächst wurde die Gegenfeldlinse bei verschiedenen großen Durchmessern der Blende B_4 untersucht. Als Ergebnis ist in Abb. 2 der Elektronenstrom in den Käfig I_I in Abhängigkeit von der Gegenspannung U_G dargestellt. Die Stromwerte sind normiert.

Die Breite der Gegenspannungskurven nimmt, wie erwartet, mit abnehmendem Strahldurchmesser ab. Mit der $0,1$ mm- und der $0,02$ mm-Blende wird bereits eine Breite der Gegenspannungskurven gemessen, die mit der theoretischen Breite der Energieverteilung der Elektronen vergleichbar ist. Im Falle der $0,5$ mm-Blende ist die Gegenspannungskurve wesentlich breiter; außerdem zeigt sie ein Maximum, das vermutlich auf einen Störeffekt wegen des zu großen Strahldurchmessers zurückzuführen ist (Aufreffen der Elektronen auf den Käfigrand o. ä.).

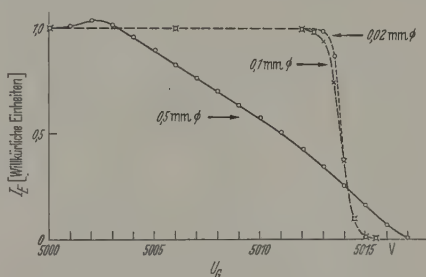


Abb. 2. Einfluß des Strahldurchmessers auf die Breite der Gegenspannungskurven. Durchmesser der Blende B_4 : $0,5$; $0,1$ und $0,02$ mm

Das Energie-Auflösungsvermögen der Gegenfeldlinse folgt aus der Energie der Elektronen (5 kV) und der um $0,9$ V (entspricht der theoretischen Breite der Energieverteilung der Elektronen) verminderten Breite der Gegenspannungskurve.

Für die $0,1$ mm-Blende ergibt sich ein Energie-Auflösungsvermögen von 5000 , für die $0,02$ mm-Blende ein Energie-Auflösungsvermögen von 10000 . Je nach Blendenwahl konnte also im günstigsten Fall die Energieverteilung von 5 kV-Elektronen bis auf $0,5$ eV genau bestimmt werden.

Die mit Elektronen durchgeführte Eichung kann ohne weiteres auf Ionen übertragen werden, da Störungen durch Sekundärelektronen durch die Art der Versuchsanordnung ausgeschaltet waren und magnetische Störfelder wegen der großen Masse der Ionen in wesentlich geringerem Maße auf diese als auf Elektronen wirkten.

Um den Einfluß einer Dezentrierung des Elektronenstrahls zu demonstrieren, wurde eine Blende mit $0,05$ mm \varnothing oberhalb der Blende B_4 mit $0,5$ mm \varnothing senkrecht zur optischen Achse verschoben. Das Ergebnis ist in Abb. 3 dargestellt. Die Stromwerte sind normiert.

Als optische Achse wurde diejenige Lage der Blende angenommen, in der die geringste Breite der Gegenspannungskurven gemessen wurde. Die Kurven zeigen, daß die Breite der Gegenspannungskurven mit zunehmender Dezentrierung der Blende wächst, während die Sperrspannung immer geringer wird.

Bei bester Zentrierung werden die 5000 V-Elektronen durch eine Mittelelektrodenspannung von

Es wurden zwei verschiedene Gegenfeldlinsen verwendet. Mittelelektrode der einen Linse hatte 2 mm Innendurchmesser, 4 mm Dicke und einen Abstand von den Außenroden von 3 mm (Linse Nr. 1). Bei der Mittelelektrode der zweiten Gegenfeldlinse betrug der Innendurchmesser $1,5$ mm, die Dicke 1 mm und der Abstand von den Außenroden $1,5$ mm (Linse Nr. 2). Die Linse Nr. 1 zeichnete sich durch ein großes Energie-Auflösungsvermögen aus. Die Linse Nr. 2 erlaubte dagegen die Analyse von Ionenstrahlen mit größeren Strahldurchmessern als die Linse Nr. 1.

5017 V vollständig gesperrt. Die Potentialdifferenz zwischen Mittelelektrode und Potentialsattel beträgt also 17 V. Um die Sperrspannung in der Linsenmitte zu erhalten, müssen daher die gemessenen Spannungs-

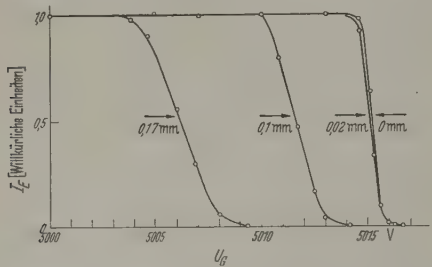


Abb. 3. Einfluß der Dezentrierung des Strahles auf die Breite und Lage der Gegenspannungskurven (Strahldurchmesser 0,05 mm). Entfernung aus der optischen Achse: 0,17; 0,10; 0,02 und 0 mm

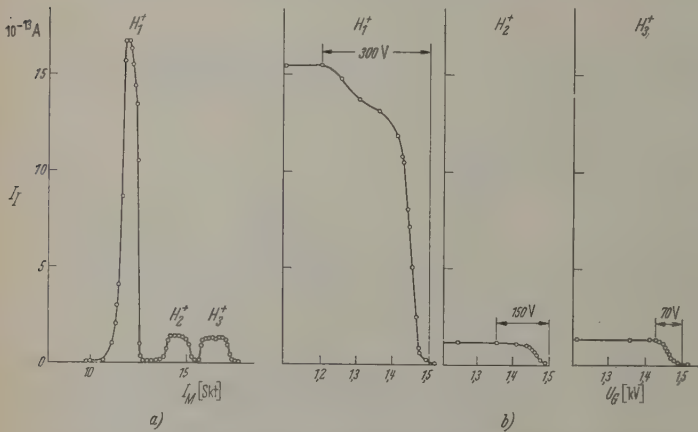


Abb. 4 a u. b. a) Magnetische Aufspaltung des Ionenstrahls. b) Verschiedene Energieverteilung der H_1^+ -, H_2^+ - und H_3^+ -Ionen ($U_S = 1,47$ kV, $I_S = 0,4$ mA, $N = 200$ W, $p = 2,4 \cdot 10^{-2}$ Torr)

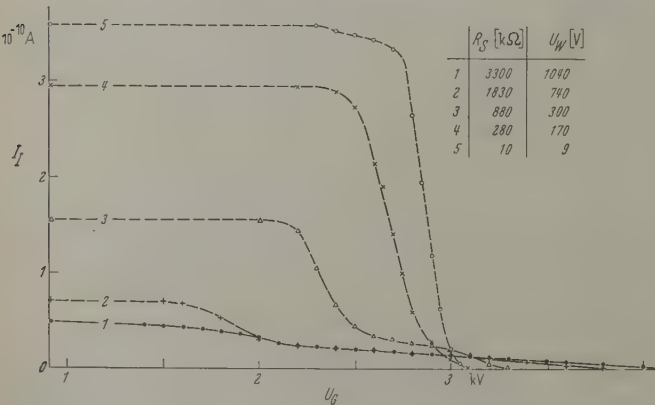


Abb. 5. Energieverteilung der Ionen für verschiedene Begrenzungswiderstände R_S . Am Begrenzungswiderstand auftretende Wechselspannung: U_W . ($U_S = 2,96$ kV, $N = 200$ W, $p = 2,9 \cdot 10^{-2}$ Torr)

werte der Mittelelektrode entsprechend verringert werden. Bei der Linse Nr. 2 betrug die Potentialdifferenz zwischen Mittelelektrode und Potentialsattel bei einer Mittelelektrodenspannung von 5000 V rund 2250 V. Hier wurden die Spannungswerte der Mittelelektrode entsprechend verringert (in Abb. 4b und 9).

Energieverteilung der Ionen

§1. Abhängigkeit von der Masse

Zur Untersuchung der Energieverteilung Wasserstoff-Ionen verschiedener Masse wurden Durchmesser der Blenden B_3 und B_4 so groß gewählt, daß nach magnetischer Aufspaltung des Ionen jeweils der gesamte Anteil der H_1^+ - oder H_2^+ - oder Ionen die Gegenfeldlinse¹ erreichte, so daß die ideale Energieverteilung aller Teilchen einer Untersuchung unterzogen werden konnte.

Zunächst wurde der Ionenstrom I_I in Abhängigkeit vom Strom durch den Elektromagneten I_M (in der Folge kurz „Magnetkurve“ genannt) bei der Gegenspannung Null gemessen (Abb. 4a). Dann wurde jeweils ein Maximum der Magnetkurve (H_1^+ - oder H_2^+ -Ionen) eingestellt und bei konstantem Ionenstrom durch den Elektromagneten der Ionenstrom

Anhängigkeit von der Gegenspannung U_G gemessen (Abb. 4b).

Die Magnetkurve zeigt den für die Hochfrequenz-Ionenquelle typischen großen Anteil der H_1^+ -Ionen gegenüber den H_2^+ - und H_3^+ -Ionen. Die Entladung leuchtete intensiv rot.

Aus den Intensitäten Null zwischen den Maxima geht hervor, daß die einzelnen Ionenmassen noch vollständig separiert sind. Aus den Abflachungen der Maxima folgt, daß bei Einstellen auf maximalen Ionenstrom jeweils der gesamte Anteil der einzelnen Massen durch die Blenden B_3 und B_4 gelangt wird.

Die Gegenspannungskurven zeigen, wie schon die Unsymmetrien der Maxima der Magnetkurve andeuten, eine starke Abhängigkeit der Energieverteilung der Ionen von ihren Massen. Während die Energieverteilung der H_1^+ rund 300 eV breit ist, beträgt die der H_2^+ etwa 150 eV und die der H_3^+ nur noch rund 70 eV. Die Breite der Energieverteilung der Wasserstoff-Ionen nimmt also mit zunehmender Masse

§2. Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsparametern

Die Energieverteilung der Ionen ist von einer Reihe von Betriebsparametern abhängig. Zur Vereinfachung der Versuche wurden vor allem Gegenspannungsmessungen ohne Magnetfeld durchgeführt.

Zwischen den Gegenspannungsmessungen durchgeführte magnetische Trennungen und die intensiv leuchtende Entladung zeigten, daß der Protonenanteil etwa 80 bis 90% des Gesamtstromes betrug.

a) Begrenzungswiderstand. Die Energieverteilung der Ionen wurde bei verschiedenen Begrenzungswiderständen R_S (vgl. Abb. 1) unter sonst gleichen Versuchsbedingungen gemessen. Die am Begrenzungswiderstand auftretende Wechselspannung

¹ Linse Nr. 2.

etand auftretende Wechselspannung¹ wurde mit
ne. Röhrenvoltmeter (Frequenzbereich 30 Hz—
MHz) gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 5 dar-
stellt.

It abnehmendem Begrenzungswiderstand nimmt
seite der Energieverteilung der Ionen ab. Gleich-
nimmt die am Begrenzungswiderstand auf-
tde Wechselspannung ab. Bei dem kleinsten

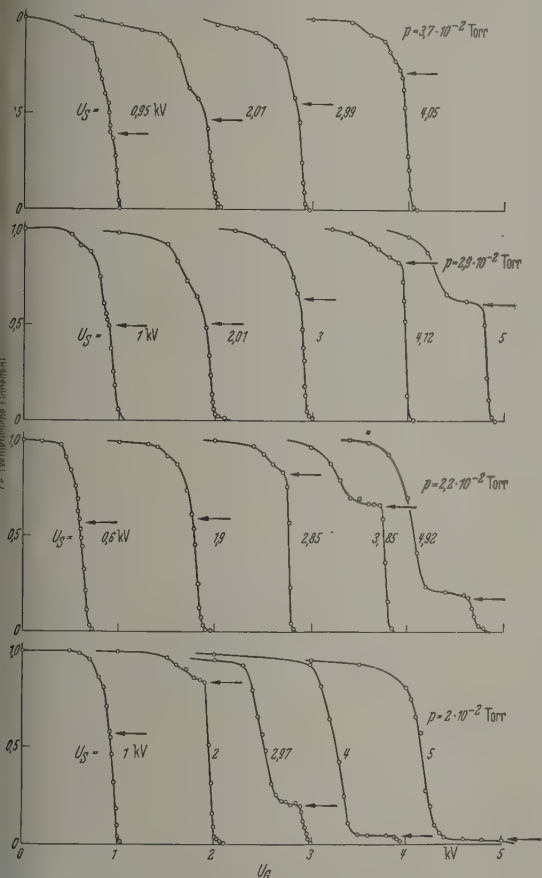


Abb. 6. Energieverteilung der Ionen für verschiedene Sondenspannungen und Drücke. Die absoluten Beträge der Ionenströme für die Gegenspannung Null können Abb. 7 entnommen werden ($N = 200$ W)

t des Begrenzungswiderstandes von $10 \text{ k}\Omega$ beträgt
Wechselspannungsabfall nur noch rund 9 V^2 .
diesem Gang läßt sich vermuten, daß ein Teil der
te der Energieverteilung mit der am Begrenzungswi-
rstand auftretenden Wechselspannung zusam-
hängt.

n den nicht in diesem Abschnitt beschriebenen
uchen wurde stets ein Begrenzungswiderstand von
verwendet.

1) **Sondenspannung und Druck.** Die Energiever-
der Ionen in Abhängigkeit von der Sonden-
spannung

Der Wechselstromwiderstand der Spannungsquelle war
mernd gleich Null.

Eine weitere wesentliche Verkleinerung des Begren-
zungswiderstandes bewirkte ein sichtbares Instabilwerden der
dung; es folgten kurz hintereinander Stromstöße, die
stärker wurden, je kleiner der Begrenzungswiderstand
In diesem Fall änderte sich die Energieverteilung der
nicht mehr merklich.

nung U_S und dem Druck p ist in Abb. 6 dargestellt.
Zur besseren Übersicht sind die Stromwerte normiert.
Die dazugehörigen Absolutbeträge der Ionenströme
für die Gegenspannung Null können Abb. 7 entnom-
men werden.

Die Gegenspannungskurven bestehen aus 2 bis
3 Stufen. Im folgenden wird die durch Ionen größter
Energie gebildete (rechte) Stufe kurz Hauptstufe
genannt; die durch Ionen kleinerer Energie
gebildeten (linken) Stufen werden Neben-
stufen³ genannt. Die Höhe der Hauptstufe
und die der daran anschließenden Neben-
stufen werden mit I_{IH} und I_{IN} und die den
halben Höhen entsprechenden Gegenspan-
nungen mit U_{GH} und U_{GN} bezeichnet (Abb. 8).

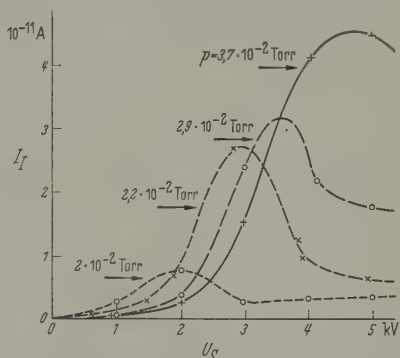


Abb. 7. Absolutbeträge der Ionenströme für die Gegenspannung Null in Abb. 6 für verschiedene Sondenspannungen und Drücke

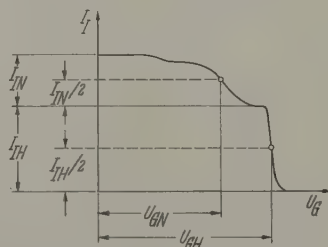


Abb. 8. Schema einer Gegenspannungskurve mit Hauptstufe und Nebenstufen

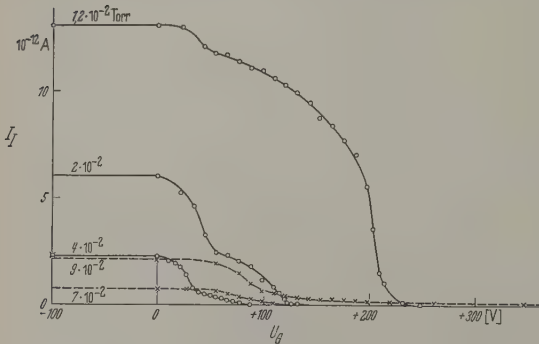
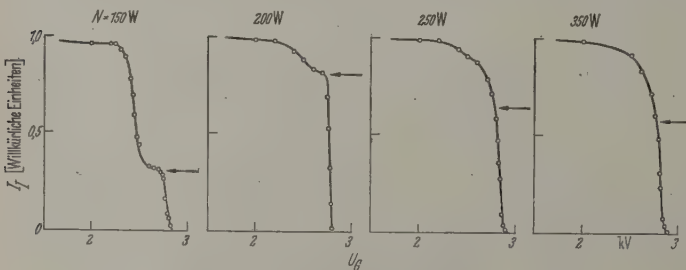
In Abb. 6 nimmt bei dem Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ Torr
die Höhe der Hauptstufe (durch Pfeile markiert) im
Vergleich zur Höhe der Nebenstufe mit steigender
Sondenspannung zuerst zu und dann wieder ab, bis
bei 5 kV die Hauptstufe fast ganz verschwunden ist.
Diese Tendenz verschiebt sich mit steigendem Druck
zu höheren Sondenspannungen: Die Hauptstufe hat
die größte Höhe für den Druck $2,0 \cdot 10^{-2}$ Torr bei der
Sondenspannung 2 kV, für $2,2 \cdot 10^{-2}$ Torr bei etwa
3 kV und für $2,9 \cdot 10^{-2}$ Torr bei etwa 4 kV.

Aus dem Vergleich der Abb. 6 und 7 und den in
Tabelle 1 zusammengestellten Meßwerten geht hervor,
daß das Verhältnis der Höhe der Hauptstufe I_{IH} zur
Höhe der Nebenstufe I_{IN} dann am größten ist, wenn
der Ionenstrom am größten ist. Ein Strahl mit Ionen

³ Der die Nebenstufen bildende Teil des Ionenstromes war
weniger konstant und schwerer zu reproduzieren als der die
Hauptstufe bildende Teil des Ionenstromes.

Tabelle 1. Höhe und Lage von Haupt- und Nebentufen in Abhängigkeit von Sondenspannung und Druck ($N = 200$ W)

p (Torr)	U_S (kV)	I_{IH} (10^{-14} A)	I_{IN} (10^{-14} A)	$\frac{I_{IH}}{I_{IN}}$	U_{GH}	U_{GN}	$\frac{U_S}{U_{GH}}$	$\frac{U_S}{U_{GN}}$
$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,00	130	98	1,33	0,96	0,85	1,04	1,18
	2,00	660	127	5,20	1,96	1,63	1,02	1,23
	2,97	60	220	0,27	2,93	2,49	1,01	1,19
	4,00	8	277	0,08	3,89	3,26	1,03	1,23
	5,00	3	384	0,01	4,90	4,16	1,02	1,20
$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,60	50	40	1,25	0,64	0,53	0,94	1,13
	1,9	400	300	1,33	1,82	1,68	1,04	1,13
	2,85	2200	450	4,89	2,78	2,52	1,03	1,13
	3,85	790	410	1,93	3,77	3,26	1,02	1,18
	4,92	110	515	0,21	4,71	4,04	1,04	1,22
$2,9 \cdot 10^{-2}$	1,00	25	25	0,96	0,96	0,81	1,04	1,23
	2,01	190	190	1,00	1,95	1,70	1,03	1,18
	3,00	1520	880	1,73	2,92	2,76	1,03	1,09
	4,12	3460	740	4,50	3,98	3,66	1,04	1,13
	5,00	990	620	1,60	4,82	4,26	1,02	1,17

Abb. 9. Energieverteilung der Ionen bei (über ein Röhrenvoltmeter) geerdeter Anode für verschiedene Drücke ($N = 100$ W)Abb. 10. Energieverteilung der Ionen für verschiedene Senderleistungen ($U_S = 2,9$ kV, $p = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Torr)

möglichst gleicher Energie läßt sich also leicht dadurch einstellen, daß bei vorgegebener Senderleistung und vorgegebenem Druck im Entladungsrohr die Sondenspannung auf maximalen Ionenstrom reguliert wird.

In Tabelle 1 sind noch die Gegenspannungen, bei denen die halbe Höhe der Hauptstufe U_{GH} und die halbe Höhe der Nebentufen U_{GN} liegen, sowie deren Verhältnis zur Sondenspannung eingetragen. Die Tabelle zeigt, daß U_S/U_{GH} und U_S/U_{GN} im Mittel angenähert konstant sind.

Aus Abb. 6 ist zu entnehmen, daß die Breite der Hauptstufen nahezu unabhängig von der Sondenspannung und dem Druck ist und rund 70 V beträgt. Die Nebentufen sind teilweise über 1000 V breit.

Die Energieverteilung der Ionen wurde auch bei der Sondenspannung $U_S = 0$ V untersucht. Zu diesem

Zweck wurde die Anode des Entladungsrohres ein Röhrenvoltmeter (Innenwiderstand 10 MΩ) Erdpotential gelegt. Das Röhrenvoltmeter maß durch die Entladung an der Anode sich einstellende Spannung.

In Abb. 9 sind die Gegenspannungskurven für verschiedene Drücke dargestellt. Die Gegenspannungskurven zeigen bei dem Druck von $7 \cdot 10^{-3}$ Torr keine Nebentufen. Die Breite der Energieverteilung der Ionen beträgt rund 70 eV und entspricht der Breite der bisher gemessenen Hauptstufen. Bei dem Druck von $9 \cdot 10^{-3}$ Torr dagegen besitzt die Energieverteilung einen langen Ausläufer zu hohen Energien. In der Nähe dieses Druckes zeigte die Anode eine fallende hohe negative Aufladung (-200 V). Bei höheren Drücken treten außer den Hauptstufen Nebentufen auf.

Die Ionen erlangen unter Umständen eine erwartete große Energie von mehr als 200 eV, in anderen Versuchen sogar 300 eV, obwohl keine Sondenspannung an das Entladungsrohr gelegt wurde.

Tabelle 2. Höhe und Lage von Haupt- und Nebentufen in Abhängigkeit von der Senderleistung ($U_S = 2,9$ kV, $p = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Torr)

N (W)	I_{IH} (10^{-14} A)	I_{IN} (10^{-14} A)	$\frac{I_{IH}}{I_{IN}}$	U_{GH}	U_{GN}
150	80	220	0,36	2,82	2,40
200	1660	440	3,77	2,83	2,40
250	990	680	1,46	2,84	2,40
350	850	650	1,31	2,82	2,40

Die Energieverteilung der Ionen wird also wesentlich durch Sondenspannung und Druck beeinflusst.

c) Senderleistung. Die Energieverteilung der Ionen in Abhängigkeit von der Senderleistung ist in Abb. 10 dargestellt. Die Stromwerte sind normiert.

In Tabelle 2 sind die Höhe der Hauptstufe I_{IH} und die Höhe der Nebentufen I_{IN} , sowie deren Verhältnis zueinander eingetragen.

Mit steigender Senderleistung nimmt die Höhe der Hauptstufe im Verhältnis zur Höhe der Nebentufen zunächst zu und dann wieder ab. Wie der Vergleich der Abb. 6 und

sowie der Tabellen 1 und 2 zeigt, ist die Änderung der Energieverteilung mit steigender Senderleistung ähnlich der gleichen wie die Änderung der Energieverteilung mit steigendem Druck (bei $U_S = 2,9$ kV).

Die Senderleistung beeinflusst also ebenfalls die Energieverteilung der Ionen.

§ 3. Abhängigkeit von der Düse

Nach Erö [4] soll die Breite der Energieverteilung der Ionen durch Reinigung der Düsenoberfläche

¹ Dieser Druck wurde unter anderem noch dadurch gekennzeichnet, daß das Plasmaleuchten wesentlich intensiver wurde und in ihm neben dem H_2 -Spektrum auch das Spektrum deutlich zu erkennen war. Die Entladung flackerte unruhig, und der Ionenstrom schwankte mit Perioden von mehreren Sekunden Dauer und einer Amplitude bis zu dem mittleren Ionenstromes (nicht im gleichen Takt mit Flackern).

Einbau einer besonders geformten Düse reduziert werden können.

Zur Prüfung der Angaben wurden mehrere verschiedenartige Düsen untersucht (Abb. 11). Die Düsen wurden sorgfältig gereinigt und verschiedene Formen, die von THONEMANN und ERÖ (Abb. 11a) miteinander verglichen.

Nur durch eingehender Versuche gelang es in keinem Fall, die Energieverteilung durch Reinigung oder Änderung der Düsen zu beeinflussen.

4. Vergrößerung des Beobachtungswinkels

Der Ionenstrahl tritt aus der Düse mit einem Öffnungswinkel von 10 bis 20°. Aus diesem Ionen-

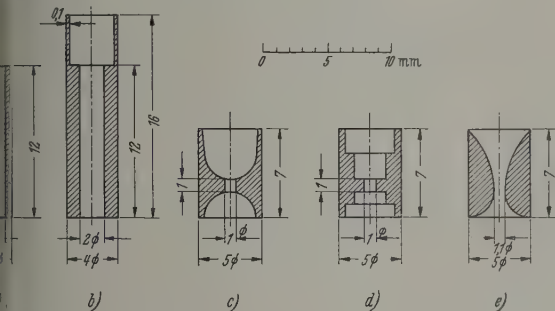


Abb. 11. a—e. Untersuchte Düsen, a nach THONEMANN [7]; b nach ERÖ [4]; c—e nach REIFENSCHWEILER [8]

Es wurde bei den bisher beschriebenen Messungen nur ein sehr kleiner Winkelbereich ausgebeutet. Der Winkelbereich wurde durch Entfernen der Elektroden B_1 , B_2 und B_3 und durch Einbau eines Ionenkondensators nach REIFENSCHWEILER [8] vergrößert. Der im Käfig gemessene Ionenstrom I_I wird dadurch in dieser speziellen Anordnung um den Faktor 65.

Es zeigte sich, daß die Energieverteilung der Ionen bis auf einen etwas kleineren Anteil an Ionen mit der vorher gemessenen übereinstimmt.

Nur für einen kleinen Winkelbereich der Ionen gemessene Energieverteilung gilt also auch für einen größeren Winkelbereich.

Die geringe Abweichung kann auf den chromatischen Streueffekt des Ionenkondensators zurückgeführt werden.

Zusammenfassung

Die Energieverteilung der aus einer Hochfrequenz-Ionenquelle extrahierten Wasserstoff-Ionen wurde mit Hilfe einer Gegenfeldlinse mit und ohne magnetische Separation der verschiedenen Ionenmassen untersucht. Das Energie-Auflösungsvermögen der Gegenfeldlinse betrug je nach Blendenwahl bis zu 10000.

Die Energieverteilung der Wasserstoff-Ionen ist unabhängig von der Düsenform und der Reinheit der Düsenoberfläche, aber abhängig von der Größe des Begrenzungswiderstandes, der Sondenspannung, dem Wasserstoffdruck im Entladungsrohr und der Senderleistung. Sie ist für die verschiedenen Massen der Wasserstoff-Ionen verschieden.

Die integrale Energieverteilung der Wasserstoff-Ionen besteht aus einer Hauptstufe und einer oder zwei Nebentufen. Die die Hauptstufen bildenden Ionen besitzen eine mittlere Energie, die im allgemeinen annähernd der Sondenspannung entspricht. Die Nebentufen werden durch Ionen geringerer Energie gebildet. Während die Hauptstufe rund 70 eV breit ist, beträgt die Breite der Nebentufen teilweise über 1000 eV. Die Höhe der Hauptstufe im Verhältnis zur Höhe der Nebentufen ist dann am größten, wenn der Ionenstrom am größten ist; ein Strahl mit Ionen möglichst gleicher Energie läßt sich dadurch einstellen, daß Sondenspannung, Wasserstoffdruck im Entladungs-

rohr oder Senderleistung auf maximalen Ionenstrom reguliert werden.

Die Deutung der gemessenen Energieverteilung der Wasserstoff-Ionen bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und laufende Unterstützung bin ich Herrn Professor Dr. H. BOERSCH zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Herrn cand. ing. S. SCHWEDA danke ich für die unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Literatur: [1] BAYLY, A. J., and A. G. WARD: Canad. J. Res. A 26, 69 (1948). — [2] HALL, R. N.: Rev. Sci. Instrum. 19, 905 (1948). — [3] ČILENŠEK, E.: Reports J. Stefan Inst. 1, 45 (1953). — [4] ERÖ, J.: Acta phys. Acad. Sci. Hung. 5, 391 (1956). — [5] FORST, G.: Diss. T.U. Berlin 1957. — [6] FORST, G., u. S. SCHWEDA: Phys. Verh. 8, 198 (1957). — [7] THONEMANN, P. C.: Nature, Lond. 158, 61 (1946). — [8] REIFENSCHWEILER, O.: Phys. Ann. 14, 33 (1954).

Dr.-Ing. G. FORST,
I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

Ein rauscharmer ballistischer Vorverstärker für Ionisationskammern und Zählrohre

Von H. SCHLUMBOHM

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 4. September 1958)

Zur Untersuchung der Statistik der Gasverstärkung von Elektronenlawinen im Plattenzähler [1] und im Zählrohr [2] stellten wir uns die Aufgabe, einen Vorverstärker mit extrem hoher Ladungsempfindlichkeit bei einem möglichst niedrigen Störpegel zu konstruieren,

um bei einer mittleren Gasverstärkung ex^a von einigen 10^3 Elektronen die Schwankungen in den Trägerzahlen der Lawinen um diesen Mittelwert analysieren zu können. Obgleich schon eine Reihe von Untersuchungen über Verstärker dieser Art vorliegen,

schien es wegen des Interesses an diesem Verstärkertyp angebracht, die hierbei gesammelten Erfahrungen und das erreichte Ergebnis zu berichten.

Wir verlangten von unserem Verstärker keine formgetreue Übertragung des Eingangssignales, d.h. keine Einzelheiten über den Stromverlauf in der Lawine, sondern lediglich die Proportionalität zwischen dem Maximum der Ausgangsspannung und dem Ladungsäquivalent des Eingangsimpulses, d.h. der Trägerzahl der Lawine. Die Güte eines solchen „ballistischen“ Verstärkers ist durch den Quotienten Signal zu effektiver Rauschspannung für eine gegebene Eingangsladung charakterisiert. Dieses Verhältnis wird bestimmt durch die Rauschquellen der ersten Röhre

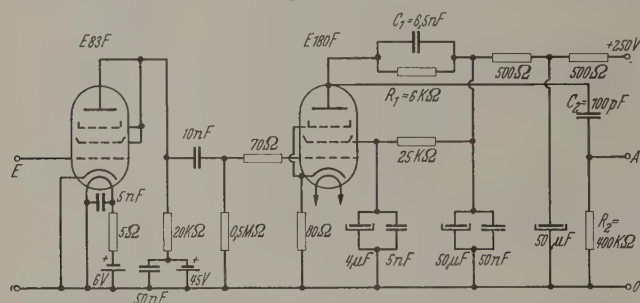


Abb. 1. Schaltbild des ballistischen Vorverstärkers. Das den Frequenzgang nach hohen Frequenzen beschneidende RC -Filter liegt im Anodenkreis der E 180 F und besteht aus $R_1 = 6 \text{ k}\Omega$ und $C_1 = 6,5 \text{ nF}$ ($R_1 C_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$), das den Frequenzgang nach tiefen Frequenzen beschneidende Filter ist der aus $C_2 = 100 \text{ pF}$ und $R_2 = 400 \text{ k}\Omega$ am Ausgang liegende Spannungsteiler ($R_2 C_2 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$)

und durch das übertragene Frequenzband, das in der von uns gewählten Schaltung durch zwei RC -Filter gegeben ist. (Das eine begrenzt das übertragene Frequenzband nach hohen, das andere nach tiefen Frequenzen.) Diese Schaltung zeichnet sich durch ihre besondere Einfachheit aus, und sie läßt sich verschiedenen Versuchsbedingungen wie z.B. sehr langen Eingangsimpulsen oder einem hohen Auflösungsvermögen durch Auswechseln der beiden RC -Filter ohne Schwierigkeiten anpassen. Ein optimales Verhältnis Signal zu Rauschen liefert sie bei gleichen Zeitkonstanten, für die es einen durch die Rauschquellen (thermisches Rauschen des Eingangswiderstandes, Gitterstromrauschen und Schrot-Effekt des Anodenstromes) bestimmten günstigsten Wert gibt [3]. Die $RC-RC$ -Schaltung ist nach dem Ergebnis theoretischer Untersuchungen im Wert Signal zu Rauschen nur um etwa 20% schlechter als das berechnete „optimale“ Netzwerk bei gleicher zeitlicher Auflösung [4].

Als Eingangsrohre unseres zweistufigen Vorverstärkers wählten wir die Langlebensdauerpenthode E 83 F, die sich zu diesem Zweck mindestens ebenso gut wie ältere Typen (AF 7, 6 C 6) [5], [6] eignet [7]. Von 10 Röhren der gewählten Type haben wir nach 48stündigem Betrieb unter Normalbedingungen („Alterung“) bei verschiedenen Anoden- und Heizspannungen Gitterströme gemessen, Gitterstromkennlinien (Gitterstrom-Gitterspannungs-Diagramme) und Arbeitskennlinien (Anodenstrom-Gitterspannungs-Diagramme) aufgenommen unter besonderer Berücksichtigung des Arbeitspunktes, der sich beim Betrieb der Röhre mit offenem Gitter (d.h. ohne Gitterableitwiderstand) einstellt. Wir betrieben die nach niedrigem Gitterstrom ausgesuchte Eingangsrohre in der Triodenschaltung mit offenem Gitter (es stellte sich eine Gitter-

spannung von etwa $-1,2 \text{ V}$ ein) unter folgenden Bedingungen: Heizspannung: $4,7 \text{ V}$ (Akku), Anspannung: 45 V (Batterie), Arbeitswiderstand: $2 \text{ k}\Omega$. Es ergab sich eine 6fache Spannungsverstärkung Ionenkomponente des Gitterstromes (durch Polarisation der Gitterstromcharakteristik zum Arbeitspunkt mit offenem Gitter gewonnen) betrug $3,5 \text{ Amp.}$ Der Gitterisolationswiderstand war größer als $10^{12} \Omega$. Bei den anderen Röhren lag der Gitterstrom um einen Faktor 2 bis 15 höher.

Die folgende Verstärkerstufe bestückten wir mit der sehr steilen Penthode E 180 F, um trotz wirksamen Gegenkopplung (im Kathodenkreis) diese Stufe ($kV = 1,3$) noch eine hinreichende Verstärkung zu erhalten. Die wesentliche Rauschquelle dieser Stufe lag im Gitterableitwiderstand der Röhre. Die den Frequenzgang bestimmenden beiden RC -Filter legten wir hinter diese Röhre, um die Ausnutzung der geringen Bandbreite des Rauschpegels dieser Stufe gegenüber der ersten klein zu halten. Die Abb. 1 zeigt das Schaltbild des gesamten Vorverstärkers. Obwohl die beiden RC -Filter parallel liegen, sind sie voneinander unabhängig, da der Widerstand des zweiten, durch die Serienschaltung von C_2 und R_2 bestimmt, groß gegen den des ersten ist.

Die Messung des mittleren Rauschpegels beider Stufen ergab 300 Ionenpaare pro Sekunde einer Gesamteingangskapazität von 10^{-12} F . Etwa 10% des Rauschpegels wurde von der ersten Stufe verursacht, so daß das Rauschen der Gangsstufe bei der experimentell bestimmten größten Zeitkonstanten von RC gleich $4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ 270 Ionenpaare betrug. Wir verglichen diesen mit dem berechneten minimalen Rauschpegel. Es ergab sich mit Hilfe des Gitterstromes¹ und des äquivalenten Rauschwiderstandes des Schrot-Rauschens den wir näherungsweise aus der Steilheit zu 5 V/A ermittelten, nach den bekannten Beziehungen $RC = 4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$.

Hätten wir den Einfluß des Rauschens der zweiten stärker reduzieren wollen, hätten wir im Eingang eine kaskodierten oder Pentodenschaltung wählen müssen. Das Rauschen einer Kaskode ist dem einer einzelnen Triode gleich, sie bietet aber den Vorteil einer größeren Verstärkung. Wir haben einige Versuche mit der Pentodenschaltung angestellt, die z.B. von BALDINGER [6] und in [9] verwendet wurden, haben jedoch bald von ihr Abstand genommen, da der Rauschpegel wegen des zusätzlichen Stromverteilungswiderstandes zu hoch lag.

Unsere Zeitkonstante von $4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ hatte für unsere Messungen günstigen Wert. Zu vereinfachten Versuchen jedoch, zu denen ein höheres Auflösungsvermögen wünschenswert war, wechselten wir RC -Filter gegen solche mit kleineren Zeitkonstanten ($RC = 3 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$) aus. Das mittlere Rauschen trug in Übereinstimmung mit der Rechnung 650 Ionenpaare.

¹ Zur Rechnung ist das Doppelte der Ionenkomponente des Gitterstromes zu nehmen, da bei offenem Gitter die Ionenkomponente des Gitterstromes die Ionenkomponente des Rauschens ist und wegen der Inkohärenz des Rauschspektrums die Summe der Anteile beider Komponenten das Rauschen bestimmt.

² Das thermische Rauschen des Eingangswiderstandes ist gegenüber dem Gitterstromrauschen zu vernachlässigen.

Eichung des Verstärkers gaben wir hinreichend gegen die Kathode negative Spannungssprünge der üblichen Weise auf die Serienschaltung der Eingangskapazität C_E und einer kleinen Eichkapazität (< 1 pF). Dem Spannungssprung ΔU entspricht eine auf das Gitter influenzierte Ladung $Q = C_E \cdot \Delta U = C_s \cdot \Delta U$, falls $C_s \ll C_E$ ist. Wir wählen als Eichkapazität einen handelsüblichen Kondensator, dessen genaue Kapazität wir zu $0,82$ pF durch Vergleich mit der eines selbst angefertigten Schutzringkondensators bestimmten, dessen Kapazität wir berechneten und mittels einer Messung überprüften. Zur Erzeugung der Spannungssprünge benutzten wir einen mit zwei OC 76 bestückten batteriebetriebenen Transistormultivibrator, der eine Rechteckspannung mit einer Frequenz von $4 \cdot 10^{-7}$ sec. Diese einfache Eichanordnung lieferte, auch während einer mit dem Verstärker durchgeführten Messung stets die Eichung zu überprüften. Außerdem bestätigten wir mit dieser Anordnung die Linearität des Verstärkers über einen Eingangssignalbereich von 1 zu 1000 wie auch seine Stabilität (d.h. gute Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeit (Änderung $< 3\%$) wie auch sehr geringe zeitliche Drift ($< 3\%$ über 3 Std)). Zusammenfassend können wir sagen, daß sich bei der Eichung durch die einfache Eichanordnung der Rauschpegel eines hochempfindlichen und sehr zuverlässigen Verstärkers zur Ladungsmessung auf einen Wert von 300 Ionenpaaren reduzieren läßt. Weiterhin, daß eine eingehende Untersuchung der Rauschleistung der Eingangsröhre in verschiedenen Arbeitsbedingungen den jeweils zu erwartenden Rauschpegel in

guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu berechnen gestattet.

Zusammenfassung

Es werden Erfahrungen mitgeteilt, die beim Bau eines rauscharmen Vorverstärkers mit hoher Ladungsempfindlichkeit gesammelt wurden. — Als Eingangsröhre fand eine ausgesuchte Novalröhre E 83 F in Triodenschaltung Verwendung. Das den Frequenzgang des Verstärkers bestimmende Netzwerk bestand aus zwei RC-Filtern mit gleichen Zeitkonstanten. Das optimale Verhältnis „Signal zu Rauschen“ wurde experimentell bestimmt und fand sich in guter Übereinstimmung mit dem berechneten. Das effektive Rauschen der Eingangsröhre betrug 270 Ionenpaare bei einer Eingangskapazität von 20 pF.

Dem Leiter des Instituts für Angewandte Physik der Universität Hamburg, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit. Ebenso möchte ich Herrn Dipl.-Phys. L. FROMMHOLD für wertvolle Diskussionen meinen Dank aussprechen.

Literatur: [1] SCHLUMBOHM, H.: Z. Physik **151**, 563 (1958). — [2] SCHLUMBOHM, H.: Z. Physik **152**, 49 (1958). — [3] BALDINGER, E., u. W. HAEBERLI: *Ergebn. exakt. Naturw.* **27**, 248 (1953). — [4] HALBACH, K.: *Helv. phys. Acta* **26**, 65 (1953). — [5] KELLER, K. J.: *Physica, Haag* **13**, 325 (1947). — [6] BALDINGER, E., W. HÄLG, P. HUBER u. A. STEBLER: *Helv. phys. Acta* **19**, 423 (1946). — [7] COTTINI, C., E. GATTI, G. GIANNELLI e G. ROZZI: *Nuovo Cim.* **31**, 473 (1956). — [8] GILLESPIE, A. B.: *Signal, Noise and Resolution in Nuclear Counter Amplifiers*. London: Pergamon Press Ltd. 1953. — [9] GUILLON, H.: *L'onde Electrique* **23**, 627 (1953)

Dipl.-Phys. H. SCHLUMBOHM,
Institut für Angewandte Physik
der Universität Hamburg

Röntgenstrahlinterferenzen an Aluminium-Aufdampf-Schichten

VON WOLFGANG HINK und WOLFGANG PETZOLD

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. August 1958)

I. Einleitung

von H. KIESSIG [1] angegebene Verfahren zur Schichtdickenbestimmung mit Röntgenstrahl-Interferenzen beruht auf der Messung der Winkellage der Extrema des Reflexionsvermögens einer dünnen planparallelen Schicht für streifende Inzidenz der Röntgenstrahlen. Unter geeigneten Bedingungen für Schichtdicke und Einfallsglanzwinkel der Röntgenstrahlen, die an der Rückseite der Schicht reflektiert werden, liefert die Messung einen nennenswerten Beitrag zum Reflexionsvermögen, verursacht also je nach ihrer Phasendicke das Auftreten von Maxima und Minima des Reflexionsvermögens der Schicht. Für die Berechnung der Lage der Extrema als Funktion der Schichtdicke und des Brechungsindex der Schicht benutzte KIESSIG den optischen Gangunterschied der Strahlen, die an der Vorder- bzw. Rückseite der Schicht reflektiert werden, und führt für die Phasensprünge bei Reflexion die Werte 0 bzw. π ein. Diese Behandlung kann nur näherungsweise die Lage der

Extrema liefern, da ja z.B. die Phasensprünge bei der Reflexion an der Grenzfläche absorbierender Medien — um die es sich bei weicher Röntgenstrahlung praktisch immer handelt — nicht 0 bzw. π sind und der Phasensprung bei der Brechung ungleich Null und von der Lichtrichtung abhängig ist. Die Berücksichtigung der Vielfachreflexanteile und der Absorption bedingt eine Verschiebung der Interferenzextrema. Eine Verschiebung ergibt sich auch aus der Tatsache, daß diese sich dem steilen Abfall des Reflexionsvermögens an der Grenze der Totalreflexion überlagern. Bei Benutzung des reellen Brechungswinkels in der Schicht zur Berechnung des optischen Gangunterschieds ist es fraglich, ob nicht die Winkelabhängigkeit des reellen Brechungsindex (der bei reeller Beschreibung der Ausbreitung der hier vorliegenden inhomogenen Wellen auftritt [2], [3]) zu berücksichtigen ist.

Alle Vernachlässigungen werden in bezug auf die relative Genauigkeit der Winkellage mit abnehmender Ordnung der Interferenz (Näherung des zugehörigen

Einfallsglanzwinkels an den Grenzwinkel der Totalreflexion) kritischer. Dies veranlaßte z. B. R. RIEDEMILLER [4] und F. ODENBACH [5], die Interferenzen niedriger Ordnungszahl bei der Auswertung nach der Kiessigschen Schichtdickenbeziehung fortzulassen. Zur sicheren Festlegung der Ordnung der ausgemessenen Extrema (deren Kenntnis zur Berechnung der Schichtdicke erforderlich ist) sind aber gerade diese mit Vorteil heranzuziehen. Angaben über die Genauigkeit, mit welcher Schichtdickenbestimmungen unter den von KIESSIG gemachten vereinfachenden Annahmen möglich sind, liegen nicht vor. Auch vergleichende Dickenmessungen sind nur an Kupfer-Schichten nach einem lichtoptischen Polarisationsverfahren von F. ODENBACH [5] in einem Bereich der Schichtdicke von 180 bis 350 Å durchgeführt worden. In diesem Bereich, der wegen der mit der Schichtdicke sinkenden Meßgenauigkeit — es treten bei dünnen Schichten nur wenige, sehr breite Extrema des Reflexionsvermögens auf — an der unteren Grenze des Anwendungsbereiches des Röntgenstrahlverfahrens liegt, führten beide Verfahren zu gut übereinstimmenden Ergebnissen. Die Fehlergrenzen der Ergebnisse von ODENBACH sind allerdings recht groß, so wird die Genauigkeit der lichtoptischen Messungen mit etwa 7% angegeben. Die Genauigkeit der röntgenoptischen Messungen muß man zu 3 bis 7% annehmen.

Um Aussagen über die Genauigkeit des Kiessigschen Verfahrens zu erhalten, werden im folgenden die Extrema des Reflexionsvermögens von Schichten unter Berücksichtigung der oben angeführten Faktoren berechnet (Bildung der Airy-Summe und des Quadrates ihres Betrages) und nach der Kiessigschen Schichtdickenformel ausgewertet. Die numerische Berechnung der Winkellage der Extrema sowie der hierzu benötigten komplexen Fresnel-Koeffizienten für Reflexion und Brechung wird unter der Annahme ebener Grenzflächen und einer homogenen isotropen Schicht für Aluminium durchgeführt. Ob allerdings im Falle dünner Aufdampf-Schichten die zuletzt genannten Annahmen gemacht werden dürfen — was A. J. ALICHANOW und L. A. ARZIMOVICH [6] auf Grund ihrer Untersuchungen über die Totalreflexion von Röntgenstrahlen bejahen — kann nur ein Vergleich mit Dickenbestimmungen nach anderen Methoden zeigen. Hierzu bietet sich die lichtoptische Vielstrahlinterferenzmethode von S. TOLANSKY [7] an, weil sie den mit Röntgenstrahlen erfaßbaren Schichtdickenbereich umschließt; sie wird im folgenden zu Vergleichsmessungen herangezogen.

Aus der Winkellage der Extrema des Reflexionsvermögens einer Schicht kann nicht nur ihre Dicke, sondern auch ihr Brechungsindex bestimmt werden. Die Übereinstimmung der von [1], [4], [5] an Aufdampf-Schichten gemessenen Brechungsindizes mit den theoretischen Werten für das kompakte Material läßt sich allerdings nur unter der Annahme geringerer Dichte, die auch tatsächlich von den Autoren gemessen wurde, herbeiführen. Speziell für Aluminium-Schichten konnte W. WALKENHORST [8] zeigen, daß die Dichte abhängig von der Aufdampfgeschwindigkeit ist, für hohe Werte derselben jedoch der des kompakten Materials entspricht. Bei Einhaltung dieser Herstellungsbedingung sollte daher der Brechungsindex der Aluminium-Schichten mit dem des kom-

pakten Materials übereinstimmen, wie dies auch Messungen ergeben.

Das genannte Verfahren zur Bestimmung des Brechungsindex übertrifft in der Genauigkeit das Verfahren der Bestimmung aus dem Verlauf des Reflexionsvermögens von Schichten, wobei die Anpassung des theoretischen Verlaufs an den gemessenen durch die Wahl von n und k (Brechungsindex und Absorptionskoeffizient) die gesuchten Kontingenzen ergibt. In neuerer Zeit wurden derartige Messungen von R. W. HENDRICK [9], L. M. RIESER [10] und L. G. PARRAT [11] durchgeführt. HENDRICK und RIESER nehmen zur Berechnung des theoretischen Verlaufs das Reflexionsvermögen der Grenzfläche also des unendlich ausgedehnten Mediums. Hier ist jedoch zu bedenken, daß das Reflexionsvermögen insbesondere dünner Schichten von dem der Grenzfläche abweicht (so beobachteten die genannten Autoren auch vereinzelt Oszillationen) und daher die Genauigkeit beeinträchtigt wird. Sie finden die Annahme geringerer Dichte der Schichten mit der Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Parrat hingegen berechnet das Reflexionsvermögen geschichteten Medien (bis zu sechs). Dieses liefert die Extrema auf, aber im Experiment konnte er vereinzelt schwache Oszillationen beobachten, kommt zu dem Schluß, daß die Annahme einer homogenen in der Dichte reduzierten Schicht die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment nur teilweise behebt, und gibt für Kupfer ein Schichtmaterial mit vollständig oxydierter Oberfläche und allmählichem Übergang von Cu_2O zu Cu mit normaler Dichte an.

II. Numerische Berechnung des Reflexionsvermögens

Zur Berechnung des Reflexionsvermögens an plan-parallelen homogenen und isotropen Schichten (Medium 1) mit der Dicke d und dem komplexen Brechungsindex $n_1 = n_1 - jk_1$ — die Schicht befinde sich auf einem unendlich ausgedehnten Trägermedium 2) mit dem komplexen Brechungsindex $n_2 = n_2 - jk_2$ — wird die Airy-Summe benutzt.

Fällt ein Parallelbündel der Vakuumwellenlänge λ aus dem Vakuum (Medium 0) kommend mit der Amplitude Eins unter dem reellen Einfallswinkel χ_0 auf die Schicht, so ist die komplexe Amplitude der in das Medium 0 reflektierten Bündels für eine ebene Welle¹ gegeben durch [12]

$$\mathfrak{R} = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} \cdot e^{-j\delta}}{1 + r_{0,1} r_{1,2} \cdot e^{-j\delta}}$$

mit

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} n_1 \cos \chi_1 \cdot d,$$

$$r_{0,1} = \frac{\cos \varphi_0 - n_1 \cos \chi_1}{\cos \varphi_0 + n_1 \cos \chi_1},$$

$$r_{1,2} = \frac{n_1 \cos \chi_1 - n_2 \cos \chi_2}{n_1 \cos \chi_1 + n_2 \cos \chi_2}.$$

Die Reihenfolge der Indizes in den Fresnel-Koeffizienten $r_{0,1}$ und $r_{1,2}$ gibt die Einfallrichtung an.

¹ Für streifende Inzidenz unterscheiden sich die Fresnel-Koeffizienten für beide Polarisationsrichtungen der einfallenden Welle so wenig, daß die TH-Welle nicht gesondert betrachtet zu werden braucht.

und hier komplex, da die Medien 1 und 2 absorbierend sind; sie ergeben sich aus dem Brechungsgesetz

$$\sin \varphi_0 = n_1 \sin \chi_1 = n_2 \sin \chi_2. \quad (5)$$

Das Reflexionsvermögen $|\mathfrak{R}|^2$ der Schicht zu berechnen, müssen die Fresnel-Koeffizienten in eine für numerische Auswertung geeignete Form gebracht werden. Setzt man

$$n_\nu \cos \chi_\nu = a_\nu - j b_\nu, \quad \nu = 1, 2,$$

so findet man für den Reflexionskoeffizienten an der Grenzfläche zweier absorbierender Medien bei schrägem Einfall der Welle

$$|\mathfrak{r}_{1,2}|^2 \cdot e^{j\Theta_{1,2}} = \frac{(a_1^2 + b_1^2) - (a_2^2 + b_2^2) + 2j(a_1 b_2 - a_2 b_1)}{(a_1^2 + b_1^2) + (a_2^2 + b_2^2) + 2(a_1 a_2 + b_1 b_2)}. \quad (4a)$$

Im Fall der Grenzfläche Vakuum (Medium 0) — absorbierendes Medium (Medium 1) vereinfacht sich (4a) zu

$$|\mathfrak{r}_{0,1}|^2 \cdot e^{j\Theta_{0,1}} = \frac{\cos^2 \varphi_0 - (a_1^2 + b_1^2) + 2j b_1 \cdot \cos \varphi_0}{\cos^2 \varphi_0 + (a_1^2 + b_1^2) + 2a_1 \cdot \cos \varphi_0}. \quad (3a)$$

Die Größen a_ν und b_ν errechnen sich unter Benutzung des Brechungsgesetzes (5) aus

$$-j b_\nu = n_\nu \cos \chi_\nu = \sqrt{n_\nu^2 - n_0^2 \sin^2 \chi_\nu} = \sqrt{n_\nu^2 - \sin^2 \varphi_0}$$

$$= \left\{ \begin{aligned} & \sqrt{[(n_\nu^2 - k_\nu^2) - \sin^2 \varphi_0]^2 + 4n_\nu^2 k_\nu^2} + \\ & + [(n_\nu^2 - k_\nu^2) - \sin^2 \varphi_0], \\ & \sqrt{[(n_\nu^2 - k_\nu^2) - \sin^2 \varphi_0]^2 + 4n_\nu^2 k_\nu^2} - \\ & - [(n_\nu^2 - k_\nu^2) - \sin^2 \varphi_0]. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Röntgenstrahlen, die streifend (Einfallsglanzwinkel < 1 Grad) auf die Schicht treffen, kann man die numerische Berechnung folgende Näherung benutzen (vgl. [13])

$$= \left\{ \begin{aligned} & \sqrt{(i_0^2 - 2\delta_\nu)^2 + 4(1 - 2\delta_\nu)k_\nu^2} + (i_0^2 - 2\delta_\nu), \\ & \sqrt{(i_0^2 - 2\delta_\nu)^2 + 4(1 - 2\delta_\nu)k_\nu^2} - (i_0^2 - 2\delta_\nu). \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

Man setzte $n_\nu = 1 - \delta_\nu$ gesetzt und der Einfallsglanzwinkel i_0 (Komplementärwinkel zu φ_0) eingeführt. Die Näherung (6a) ist besser als 10^{-4} für alle Winkel $i_0 \leq 4/2\delta_\nu$ und solche Medien, für die $k \leq \delta$ ist.

Das Ergebnis der Berechnung des Reflexionskoeffizienten für die Grenzfläche Vakuum—Aluminium und Aluminium—Glas nach Betrag und Phase ist in der Abb. 1 bzw. in der Abb. 2 von [14] angegeben. In diesen Darstellungen wie auch in den folgenden ist der Einfallsglanzwinkel i_0 auf den Grenzwinkel der Totalreflexion $\sqrt{2}\delta_1$ des Mediums 1 (Aluminium) reduziert: $x = i_0/\sqrt{2}\delta_1$. Auffällig ist das Verhalten des Reflexionsvermögens $|\mathfrak{r}_{1,2}|^2$ der Grenze der beiden absorbierenden Medien im Bereich des Grenzwinkels der Totalreflexion. Das Reflexionsvermögen hat ein Maximum und geht wegen der Dispersion in beiden Medien (k_1 und k_2 bzw. b_1 und b_2) mit abnehmendem Einfallsglanzwinkel nicht gegen Eins, wie dies bei fehlender Absorption in mindestens einem der beiden Medien (1) und (2) wäre. Die Phasensprünge $\Theta_{0,1}$ bzw. $\Theta_{1,2}$ ändern sich im Gebiet der Totalreflexion sehr rasch. Für $x \geq 1,05$ jedoch weicht

ihre Differenz von 180° um weniger als 5° ab, so daß trotz der in diesem Winkelbereich von 0 bzw. π abweichenden Werte ihre Differenz in guter Näherung zu π angenommen werden kann, wie aus der Kiessigschen Annahme folgt.

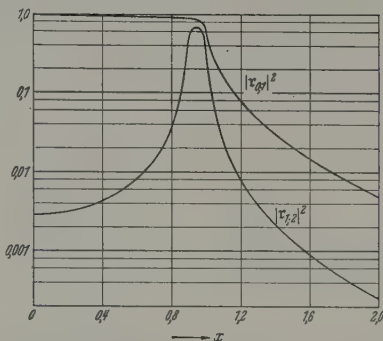


Abb. 1. Reflexionsvermögen der Grenzfläche Vakuum—Aluminium $|\mathfrak{r}_{0,1}|^2$ und der Grenzfläche Aluminium—Glas $|\mathfrak{r}_{1,2}|^2$. x ist der auf den Grenzwinkel der Totalreflexion $\sqrt{2}\delta_1$ des Mediums 1 (Aluminium) reduzierte Einfallsglanzwinkel i_0 . Zahlenwerte für den komplexen Brechungsindex $n = 1 - \delta - jk$: $\delta_1 = 8,46 \cdot 10^{-4}$; $k_1 = 1,63 \cdot 10^{-7}$; $\delta_2 = 6,80 \cdot 10^{-4}$; $k_2 = 1,385 \cdot 10^{-7}$; $\lambda = 1,5386 \text{ \AA}$ (Cu $K_{\alpha_{1,2}}$)

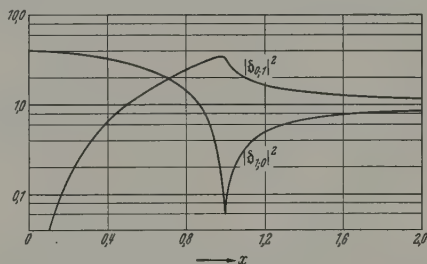


Abb. 2. Durchlässigkeit der Grenzfläche Vakuum—Aluminium $|\mathfrak{d}_{0,1}|^2$ und Aluminium—Glas $|\mathfrak{d}_{1,2}|^2$ für den Übergang Vakuum—Aluminium bzw. Aluminium—Vakuum. Zahlenwerte und Beschriftung wie in Abb. 1

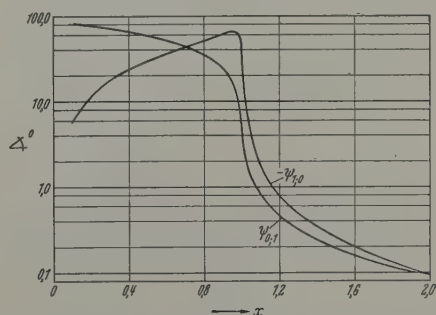


Abb. 3. Phasensprünge im Winkelmaß $\varphi_{0,1}$ und $\varphi_{1,2}$ bei der Brechung an der Grenzfläche Vakuum—Aluminium für den Übergang Vakuum—Aluminium bzw. Aluminium—Vakuum. Zahlenwerte und Beschriftung wie in Abb. 1

In der Kiessigschen Schichtdickenformel wird die Summe der Phasensprünge bei der Brechung an der Grenzfläche Vakuum—Metall zu Null angenommen. Daß diese Annahme weitgehend erfüllt ist, zeigt die Berechnung des Durchlässigkeitskoeffizienten

$$\mathfrak{d} = 1 + \mathfrak{r} = |\mathfrak{d}| \cdot e^{j\varphi}$$

für die Grenzfläche Vakuum—Aluminium. Das Ergebnis ist nach Betrag und Phase in den Abb. 2 und 3 angegeben, und zwar für den Übergang Vakuum—

Aluminium ($|\delta_{0,1}|^2$ und $\psi_{0,1}$) und den Übergang Aluminium—Vakuum ($|\delta_{1,0}|^2$ und $\psi_{1,0}$), da die Ausdrücke für δ nicht invariant sind gegen Vertauschung der Indizes (Umkehrung des Lichtweges, vgl. C. v. FRAGSTEIN [15]), während bei der Vertauschung τ nur sein Vorzeichen ändert, d.h., die Phasen unterscheiden sich um 180° . Mit abnehmendem Einfallsglanzwinkel

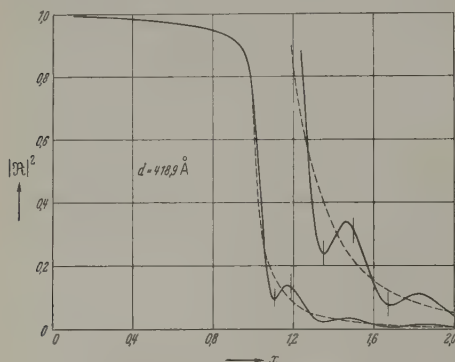


Abb. 4. Reflexionsvermögen $|R|^2$ einer Aluminium-Schicht der Dicke $418,9 \text{ \AA}$ auf einem Glaträger, berechnet aus der Airy-Summe. Zahlenwerte und Beschriftung wie in Abb. 1. Der gestrichelte Kurvenzug gibt das Reflexionsvermögen $|\tau_{0,1}|^2$ der Grenzfläche Vakuum—Aluminium wieder. Die vertikalen Striche deuten die gemessene Winkellage der Extrema an. Für $x \geq 1,2$ ist die Ordinate 10fach überhöht eingezeichnet

geht $|\delta_{0,1}|^2$ gegen Null, hingegen $|\delta_{1,0}|^2$ gegen Vier. Die Summe der Phasensprünge ist auch hier für $x \geq 1,05$ kleiner als 5° .

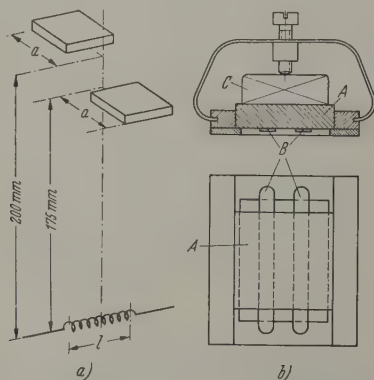


Abb. 5a u. b. a) Anordnung von Verdampfer und Schichtträger. Die Länge l der zylindrischen Wolfram-Wendel beträgt 12 oder 30 mm. Je nach Schichtträger ist $a = 15$ bzw. 30 mm. b) Halterung des Schichtträgers für die Verdampfung. Der Topfmagnet C zieht die Rasierklingsstreifen B gegen den Träger A

Zur numerischen Berechnung der Lage der Extrema des Reflexionsvermögens $|R|^2$ von Aluminium-Schichten der Dicke $d = 250 \text{ \AA}$, $418,9 \text{ \AA}$ und 1045 \AA auf dem Träger Glas wurde die Formel (1) ohne Vernachlässigung ausgewertet. Für die Größen a_s und b_s in den Fresnel-Koeffizienten wurden jedoch die in (6a) angegebenen Näherungen benutzt¹. Als Beispiel ist das Reflexionsvermögen $|R|^2$ für die Schichtdicke $418,9 \text{ \AA}$ in Abb. 4 als Funktion des reduzierten Einfallsglanzwinkels x aufgetragen (durchgezogene Kurve).

¹ Die numerischen Rechnungen wurden mit der elektronischen Rechenmaschine IBM 650 der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft (AEG) durchgeführt. Für die großzügige Unterstützung sagen wir hiermit unseren besten Dank.

Die gestrichelte Kurve gibt das Reflexionsvermögen $|\tau_{0,1}|^2$ der Grenzfläche Vakuum—Aluminium wieder. Für $x \geq 1,2$ ist die Ordinate 10fach überhöht.

Für $x < 1$ treten keine Extrema auf, wie überhört in diesem Bereich das Reflexionsvermögen der Schicht nur für die Schicht $d = 250 \text{ \AA}$ merklich von den Grenzfläche Vakuum—Aluminium abweicht. Die Extrema überlagern sich vielmehr dem steilen Abfall des Reflexionsvermögens der Grenzfläche, das in dem gestellten Winkelbereich sehr schnell auf wenige Prozent absinkt. Mit wachsender Schichtdicke rücken die Extrema dichter zusammen, das erste Minimum nähert sich immer mehr dem Bereich großen Reflexionsvermögens.

In alle numerischen Berechnungen wurden folgende experimentelle Daten als Konstanten eingeführt:

$$\lambda = 1,5386 \text{ \AA} \text{ (Cu } K_{\alpha 1,2})$$

$$\delta_1 = 8,46 \cdot 10^{-6}; \quad k_1 = 1,63 \cdot 10^{-7}$$

$$\delta_2 = 6,80 \cdot 10^{-6}; \quad k_2 = 1,385 \cdot 10^{-7}$$

λ ist der gewichtete Mittelwert der $K_{\alpha 1}$ - und der Linie von Kupfer. δ_1 entspricht auf 40°_{00} dem Ergebnis der Brechungsindexmessung von Aluminium-Schichten für $\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung (vgl. Abschn. IV c). δ_2 wurde aus orientierenden Messungen an Glasproben entnommen. Spätere Messungen an dem Schichtträger selbst (Glas BK 7) lieferten nach der Prismenmethode $\delta_2 = 8,07 \cdot 10^{-6} \pm 1\%$. k_1 ist aus dem Tabellenwert der Schwächungskoeffizienten für kompaktes Aluminium ($\mu_1 = 132,2 \text{ cm}^{-1}$) berechnet. k_2 wurde aus den Schwächungskoeffizienten an dünnen Proben aus Glas berechnet, ergab zu $\mu_2 = 112 \text{ cm}^{-1} \pm 4\%$.

III. Herstellung der Schichten

Die Aluminium-Schichten wurden durch Verdampfen von 99,99% reinem Aluminium (E. Merck) hergestellt. Als Verdampfer diente eine zylindrische Wolframwendel von 12 mm Länge, gewickelt mit 8 Windungen auf einen Kern von 4 mm Durchmesser, Drahtstärke 0,8 mm. Das Aluminium wurde in schmalen Streifen in die Wendel gelegt, die Teil auch als kleine Reiterchen auf die Windung gehängt. Zur Verdampfung von Aluminium-Mengen von mehr als 100 mg wurden die Wendeln auf eine Länge von 30 mm gestreckt. Die Wendeln wurden vor der Benutzung im Hochvakuum ausgeglüht, anschließend gewogen, mit bekannter Aluminium-Menge beschichtet und in die Klauen der Heizstromzuführung (Wendelachse horizontal) eingespannt. Vertikal über dem Verdampfer wurden die Schichtträger im Abstand von 175 und 200 mm gehalten (Abb. 5a).

Die Schichtträger waren Quader aus dem Glas BK 7 mit den Maßen $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ und $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$. Die bedampfte Fläche war optisch poliert mit einer Ebenheit von $\lambda/10$ (grüne Hg-Linie) über die gesamte Fläche. Die Geometrie der Anordnung bedingt eine Abnahme der Schichtdicke zum Rand hin um maximal 3% bei den großen, 1% bei den kleinen Schichtträgern. Will man die Schichtdicke aus der verdampften Menge berechnen, so kann man unter diesen Bedingungen einfach die Vertikaldistanz Träger—Wendel benutzen.

Die zu bedampfende Fläche wurde durch Rasierstreifen teilweise abgedeckt, um Kanten für die Messung der Schichtdicke nach dem Tolansky-Verfahren zu erhalten. Durch einen Topfmagneten wurden die Streifen gegen die Glasoberfläche gezogen (Abb. 5b). Die Säuberung der Schichtträger erfolgte durch Waschen mit Seife, Spülen in destilliertem Wasser und Reinigen mit Alkohol. Bei wiederholter Verwendung eines Trägers wurden die Aluminiumschichten mit H_2O_2 abgelöst.

Vor dem eigentlichen Bedampfungsvorgang wurde die untere Abdeckung durch eine Blende Verdampfer und Verdampfungsgut einige Minuten in schwacher Glut gehalten. Die Bedampfung selbst erfolgte mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von mehr als 10^{-4} sec^{-1} bei einem Totaldruck im Rezipienten von $2 \cdot 10^{-5}$ (maximal $3 \cdot 10^{-5}$) Torr. Nach der Bedampfung wurde die benutzte Wendel rückgewogen.

Bestimmung der Dicke und des Brechungsindex mit Röntgenstrahlinterferenzen

a) Das Verfahren

Für Bestimmung der Schichtdicke mit Röntgenstrahlinterferenzen wurde die von den Autoren [14] auf konvergente Strahlung übertragene Kiessigsche Methode verwendet. Die benutzte Versuchsanordnung entspricht der in [14] angegebenen; man hat mit ihr das Vorteil, die für eine Schichtdickenbestimmung erforderliche Interferenzaufnahme in etwa 45 Minuten stellen zu können (Zeit vom Belichten der Aufnahmepapparat bis zum Ende der Belichtungszeit). Auch läßt sich z. B. der Einfluß der sich bei Aluminium-Schichten in Luft bildenden Oxydhaut vor während der Aufnahme gering halten (vgl. Abschn. IV d), außerdem ist es möglich, von jeder Richtung zur Kontrolle mehrere Interferenzaufnahmen nacheinander kurz hintereinander zu gewinnen. Die Auswertung der Aufnahme — Ermittlung der Winkellage der Extrema als Funktion der Interferenzordnung und Berechnung von Schichtdicke und Brechungsindex — ebenfalls in [14] angegeben.

Für die Aufnahmetechnik hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bis zu drei hintereinandergelegte Filme gleichzeitig zu belichten. Die Interferenzextrema verschieben sich dem zunächst steilen, dann flacher werdenden Abfall des Reflexionsvermögens an der Grenze der Totalreflexion. Dies bedingt die Registrierung großer Schwärzungsunterschiede: Die Extrema bei großen Einfallsglanzwinkeln erfordern hohe Belichtungszeiten, bei denen dann aber die dem steilen Abfall überlagerten Extrema stark überbelichtet und unter Umständen nicht mehr aufgelöst werden. Durch Hintereinanderlegen der Filme erhält man wegen der Absorption der Strahlung in den Filmen Aufnahmen verschiedener Schwärzung, so daß auf den schwächer belichteten Filmen die ersten Extrema gut ausgewertet werden können.

Die auf dem Film auszumessenden Projektionen der Spiegelkante fallen in den Bereich maximaler Schwärzung. Die Kantenunschärfe des Films wächst mit zunehmender Schwärzungsdifferenz und führt zu einer systematischen Verschiebung der Kanten in Richtung auf die Extrema. Die für die Ausmessung genutzte Schwärzung liegt dann vor, wenn die Unschärfe des Films kleiner bleibt als die durch die

endliche Größe des Brennflecks bedingte geometrische Unschärfe. Dies läßt sich bei Verwendung hintereinandergelegter Filme stets erreichen.

Für die eindeutige Zuordnung der Interferenzextrema ist es von Vorteil, die ersten Ordnungen mitzuverwenden. Bei alleiniger Verwendung von höheren Ordnungen wird in einem mit der Ordnung zunehmenden Maße die Festlegung unsicher. Dies sieht man z. B. bei dem in [14] angegebenen graphischen Verfahren: Die hohen Interferenzordnungen allein zeigen auch bei falscher Zuordnung den für richtige Zuordnung geforderten linearen Verlauf. Der Aufnahmeabstand muß also so groß gewählt werden, daß auch bei dicken Schichten mit eng benachbarten Extrema der Abstand zweier Interferenzstreifen größer wird als die Filmunschärfe. Bei der hier verwendeten Aufnahmeentfernung von 2 m und Perutz Per X-Röntgenfilm konnten die ersten Extrema bei Schichten bis zu 3000 Å aufgelöst werden. Hieraus ergab sich die obere Dicken-grenze der untersuchten Aluminium-Schichten.

Will man aus einer Interferenz-Aufnahme die Schichtdicke bestimmen, ohne den Brechungsindex zu kennen, so benötigt man die Winkellage von mindestens vier Interferenzextrema (vgl. Abschn. IV b und Abb. 6); kann man den Brechungsindex als bekannt voraussetzen, so reduziert sich diese Zahl auf zwei. Da der Abstand der Interferenzstreifen mit abnehmender Schichtdicke wächst, bedeutet das Erfüllen dieser Forderungen die Erfassung eines weiteren Winkelbereiches, für den wegen des niedrigen Reflexionsvermögens erhöhte Belichtungszeiten erforderlich werden. Ferner bedeutet dies bei Erzeugung der Interferenzen im divergenten Licht die Verwendung immer längerer Spiegel.

Bei dem Verfahren gehört zu jedem Reflexionswinkel ein bestimmter Spiegelbereich; sollen bei Reflexionswinkeln von einigen 10^{-3} rad Abweichungen durch die Unebenheit des Spiegels im Großen kleiner als 1% bleiben, so muß die Ebenheit der Spiegelfläche besser als $\lambda/5$ (grüne Hg-Linie) pro cm Spiegellänge sein. Auf die Einhaltung dieser Toleranz ist auch beim Aufkitten bzw. Einspannen der Spiegel zu achten. Die Abweichungen von der gerichteten Reflexion durch die Mikrorauigkeit der Oberfläche liegen ebenfalls unter 1% der Winkel.

Bei der verwendeten Anordnung ergab sich für die Bestimmung von Brechungsindex und Dicke der Aluminium-Schichten aus dem Gesagten eine untere Grenze der Dicke bei 400 Å.

b) Die Röntgenschichtdicke

Die Ergebnisse der Messungen an den Aluminium-Schichten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Tabelle enthält die mit Röntgenstrahlinterferenzen gemessenen Schichtdicken d_R mit Fehlerangabe¹. Die zufälligen Fehler Δd_R ergeben sich aus der Ausgleichsrechnung für den Zusammenhang von Interferenzordnung und Einfallsglanzwinkel nach der Kiessigschen Schichtdickenformel

$$m \cdot \lambda = 2d \sqrt{i_0^2 - 2\delta_1}. \quad (7)$$

Hierin steht m mit der Ordnung der Interferenz n in dem Zusammenhang $m = \frac{2n+1}{2}$, wenn $\delta_2 < \delta_1$ ist.

¹ Die weiteren Angaben, wie Massendicke und Tolansky-Dicke, werden in den entsprechenden Abschnitten diskutiert.

Die Fehler stellen also den Grad der Approximation an die gesuchte Gerade dar. Hat man kein anderes Kriterium für die richtige Zuordnung — die Ordnung des 1. beobachteten Extremums¹ findet man in Tabelle 1 —, so kann man sie dadurch finden, daß man die Zuordnung mit dem Minimalfehler in Δd_R aufsucht (vgl. Abb. 5 in [14]). Der aus der Ausgleichsrechnung folgende Fehler Δd_R ist jedoch kein sicheres Maß für die Genauigkeit der Schichtdicke, da er auch bei genauester Kenntnis der Winkel nicht auf Null absinken kann. Das erkennt man deutlich in Abb. 6: Die aus der strengen Rechnung folgenden Werte für die Winkel liegen nicht auf der Geraden nach der Kiessigschen Schichtdickenformel, vielmehr sind die Minima zu größeren, die

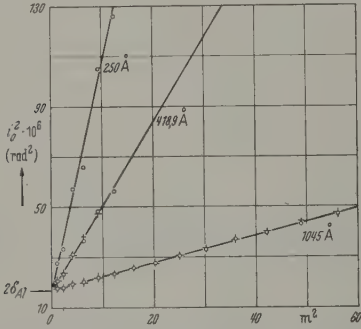


Abb. 6. Winkellage i_0 der aus der Airy-Summe berechneten Extrema des Reflexionsvermögens als Funktion der Ordnungszahl n der Interferenz ($m = \frac{2n+1}{2}$). Bei quadratischer Auftragung von i_0 und m ordnen sich die Extrema (Kreise) um Geraden, die mit den Kiessigschen Geraden zusammenfallen. Der allen Geraden gemeinsame Ordinatenabschnitt gibt das doppelte Dekrement $2\delta_{Al}$ der Schichten. Parameter: Dicke der Aluminium-Schicht. Zahlenwerte wie in Abb. 1. Die ausgemessenen Extrema sind durch Kreuze gekennzeichnet

Maxima zu kleineren Winkeln verschoben. Die Abweichungen sind für alle Ordnungen von etwa gleicher absoluter Größe, so daß keine Veranlassung besteht, die niedrigen Ordnungen bei der Auswertung wegzulassen. Um diesen Sachverhalt zu erfassen, wurde für drei Schichten die Winkellage der Extrema dem streng berechneten Reflexionsvermögen entnommen und

¹ Bei Schichten mit einer Dicke von weniger als 500 Å wurde ein scharf ausgebildetes, kontrastreiches Minimum der Schwärzung unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion beobachtet. Der zugehörige Einfallsglanzwinkel i_0 liegt für alle ausgemessenen Schichten (Nr. 1–7 der Tabelle 1) bei $3,99 \cdot 10^{-3} \text{ rad} \pm 0,5\%$ ($x = 0,970$), eine Abhängigkeit von der Dicke ist nicht zu erkennen. Man könnte vermuten, daß dieses Minimum beim optischen Gangunterschied Null auftritt. Erweitert man die Kiessigsche Schichtdickenformel durch Berücksichtigung der Absorption in der Schicht und der Phasensprünge bei Reflexion und Brechung, so hat zwar im oszillierenden Glied der Cosinus für $x = 0,933$ ein Minimum, der Faktor des Cosinus nimmt jedoch so stark ab, daß die Ausbildung eines Extremums im Reflexionsvermögen verhindert wird. Auch die strenge Berechnung des Reflexionsvermögens lieferte kein Minimum (vgl. Abb. 4). — Die Herstellung der verschiedenen Aufnahmen bedingt notwendig geometrische Änderungen des Versuchsaufbaus. Hierbei erwies sich die Lage des beobachteten „nullten“ Minimums als unabhängig von der Winkellage des Spiegels und von der Lage der einzigen im Strahlengang befindlichen Blende sowie der Röntgenlichtquelle in bezug auf die Spiegel. Verschiedene Schichtträger (jedoch aus gleichem Material) wie auch verschiedenes Alter der untersuchten Schichten hatten ebenfalls keinen Einfluß auf die Lage des Minimums. Eine Deutung des Minimums steht bisher aus.

Tabelle 1. Meßwerte und Fehler für Röntgendicke d_R , Maximaldicke d_L , Tolansky-Dicke d_T und Dekrement δ_1 des Brechindex der Aluminium-Aufdampf-Schichten. n ist die Ordnung des ersten beobachteten Extremums

Nr.	Röntgendicke		n	Massendicke d_L [Å]	Tolansky-Dicke d_T [Å]		Doppeltes Dekrement $2\delta_1 \cdot 10^4$
	d_R [Å]	Δd_R [Å]			Kante I	Kante II	
1	392	13	0,5	369	434	414	16,47
2	394	14	0,5	507	476	367	17,3
3a	407	9	0,5	369	452	433	17,31
3b	432	10	0,5				16,62
4	418,9	5	0,5	556	471	455	17,05
5	476	6	0,5	481	552	513	16,94
6a	488	3	0,5	481	517	504	16,52
6b	492	5	0,5				16,83
7	509	7	0,5	511	497 (unsicher)	519	16,89
8	694	8	0,5	642	—	658	16,84
9	738	8	0,5	817	850 (unsicher)	706	16,84
10	740	6	0,5	819	826	783	16,60
11	758	6	0,5	662	—	—	16,93
12a	805	3	0,5	985	866	—	17,37
12b	827	3	0,5	1000	883	—	17,27
12c	830	3	0,5	1011	901	—	17,07
13	1026	5	0,5	1067	1058	1030	17,16
14	1045	4	0,5	1233	—	973	16,92
15	1058	2	0,5	1068	1060	1012	16,70
16	1840	2	1,5	1784	1941	—	16,92
17	2009	—	1,5	—	2049	2023	16,82
18	2034	—	1,5	—	2095	2034	16,90
19	2264	3	1,5	2330	2392	—	17,01
20	2817	—	3	—	2920	2810	16,65
21	2875	—	2,5	—	2829	2740	16,95
				Systematischer Fehler $\leq +0,5\%$	$\Delta d_L = \pm 5\%$ $\Delta d_T = \pm 15 \text{ Å}$		Systematischer Fehler $\leq -1\%$

diese wie Meßdaten ausgewertet. Es ergaben sich in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

Die Tabelle zeigt, daß eine Auswertung der berechneten Winkel nach dem Ausgleichsverfahren unter Anwendung der Kiessigschen Schichtdickenformel Ergebnisse liefert, die innerhalb der Fehlergrenzen des Ausgleichsverfahrens mit den der Berechnung zugrunde gelegten Werten übereinstimmen. Ausgleichsgerade für die berechneten Winkel und zu den Daten der Schicht gehörige Kiessigsche Geraden $i_0^2 = f(m^2)$ — vgl. Formel (7) — fallen also zusammen. Dies wird durch die etwa symmetrischen Verschiebungen der Maxima und Minima verständlich; für

Abb. 2. Ergebnisse der Ausgleichsrechnung für die Lage der Extrema als Funktion der Ordnung

Ordnung	λ [Å]	Ergebnisse der Ausgleichsrechnung			
		mit berechneten Winkeln		mit gemessenen Winkeln	
		d [Å]	$2\delta_1 \cdot 10^6$	d [Å]	$2\delta_1 \cdot 10^6$
10	16,92	254,4 ± 7,0	16,92 ± 3,5	—	—
18	16,92	425,7 ± 9,7	16,96 ± 1,0	418,9 ± 5,3	17,05 ± 0,45
45	16,92	1047,4 ± 3,3	16,91 ± 0,10	1045,0 ± 4,2	16,92 ± 0,14

Die Ausgleichsrechnung sollte man daher insbesondere bei den Schichten möglichst eine gleiche Anzahl von Maxima und Minima verwenden. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte von d und $2\delta_1$, die aus gemessenen Winkeln nach (7) berechnet wurden, haben Fehler einer Größe, denn die Meßpunkte ordnen sich um eine glatte Gerade wie die streng berechneten Maxima. Die annähernde Symmetrie der Abweichungen bedingt eine größere Sicherheit der Werte für Schichtdicke und Brechungsindex als die Fehler der Ausgleichsrechnung angeben, wie auch die Werte aus Abb. 1.

Für die Bestimmung der Winkel i_0 ist die Ausmessung der Projektionen der Spiegelkante erforderlich. Da ihre Einwirkung in die Berechnung jedes einzelnen Winkels gering ist, führen hier Meßfehler zu systematischen Abweichungen aller Winkel und damit der Schichtdicke und des Brechungsindex. Die Abschätzung des möglichen systematischen Fehlers ergibt, daß die Schichtdicke d_R um 0,5% zu klein und der Brechungsindex n um 1% zu groß bestimmt werden kann. Die Geometrie der Anordnung ist so gewählt, daß Fehler der geometrischen Daten — z.B. der Aufnahmeentfernung — auf die zufälligen Fehler in der Auswertung der Messungen vernachlässigt werden können.

Bei zeitlich kurz aufeinanderfolgenden Wiederholungsaufnahmen mit verschiedenen Winkelstellungen des Spiegels wurde innerhalb der Fehlergrenzen Reproduzierbarkeit gefunden. Messungen an verschiedenen Stellen einer Schicht auf einem Träger von 20 mm² ergaben eine Abnahme der Dicke vom Rand der Schicht zum anderen, die mit der von der Geometrie der Bedampfung zu erwartenden übereinstimmt (vgl. Tabelle 1, Massendicke und Schichtdicke der Schicht 12a, b, c). Messungen an verschiedenen Bedingungen gleichzeitig hergestellten Schichten lieferten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte (Schichten 1 und 3a; Schichten 5 und 6a).

c) Der Brechungsindex

Die gemessenen Werte für das Dekrement des Brechungsindex δ_1 (Tabelle 1) zeigen keine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Aus der Abb. 7, die die prozentuale Abweichung der Einzelmessungen vom verallgemeinerten Mittelwert $\delta_1 = 8,47 \cdot 10^{-6}$ aller Messungen darstellt, geht die Schwankung der Einzelwerte um den Mittelwert hervor. Im allgemeinen liegt die Abweichung innerhalb des Fehlers der Ausgleichsrechnung, der durch einen vertikalen Strich an dem

Meßpunkt angedeutet ist. Das Herausfallen einiger Meßpunkte kann nur durch Eigenschaften der betreffenden Schicht erklärt werden. Man muß annehmen, daß geringe Änderungen der Aufdampfbedingungen verschiedene δ -Werte der Schichten bedingen, die jedoch maximal um $\pm 2,5\%$ vom Mittelwert abweichen. Unter den 23 untersuchten Schichten wies nur ein gleichzeitig unter den üblichen Bedingungen bedampftes Schichtpaar eine größere Abweichung auf. Die δ -Werte beider Schichten bestimmten sich innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend zu $(9,10 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$ und $(8,95 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$. Bei der Mittelwertbildung wurden diese beiden Schichten nicht berücksichtigt, sie sind in Tabelle 1 nicht enthalten.

Der Fehler des verallgemeinerten Mittelwertes $\delta_1 = 8,47 \cdot 10^{-6}$ beträgt $0,01 \cdot 10^{-6}$. Da jedoch, wie im

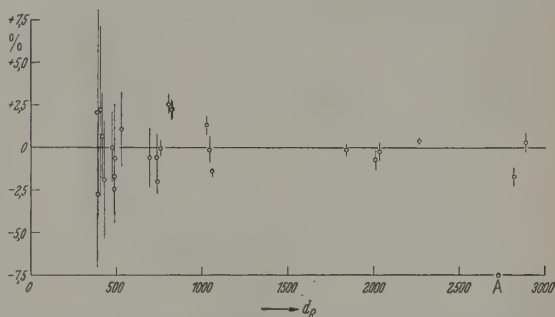


Abb. 7. Prozentuale Abweichung des Dekrements δ_1 des Brechungsindex von Aluminium-Aufdampf-Schichten vom verallgemeinerten Mittelwert aller Messungen. Eine Abhängigkeit der Abweichung von der mit Röntgenstrahlen gemessenen Dicke d_R der Schichten ist nicht zu erkennen. Die Länge der vertikalen Striche an den Meßpunkten gibt den Fehler der Ausgleichsrechnung an

Abschnitt IV b) diskutiert, die Einzelwerte systematisch bis zu 1% zu groß gemessen werden können, ist als Ergebnis der Messungen der korrigierte und mit einem größeren Fehler versehene Wert

$$\delta_{Al} = (8,43 \pm 0,04) \cdot 10^{-6};$$

$$\frac{\delta_{Al}}{\lambda^2} = (3,56 \pm 0,02) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

für

$$\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,5386 \text{ Å}$$

anzugeben.

Nach der Lorentzschen Dispersionsformel beträgt δ/λ^2 für das kompakte Aluminium ($\rho = 2,699 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) $3,51 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Der experimentell gefundene Wert liegt also um 1,3% über diesem Wert, der Meßfehler beträgt jedoch nur 0,5%.

Aus den Ergebnissen kann man schließen, daß sich in dem untersuchten Schichtdickenbereich die Aluminium-Aufdampfschichten gegenüber Röntgenstrahlen wie das kompakte Material verhalten. Insbesondere stimmen daher die Dichten überein. Nach Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an aufgedampften Aluminium-Schichten von A. BOETTCHER und G. HASS [17] ist dieses Verhalten zu erwarten. Man muß jedoch beachten, daß nach WALKENHORST [8] die Dichte nur dann von der Aufdampfgeschwindigkeit unabhängig ist und mit der des kompakten Materials übereinstimmt, wenn diese etwa $10 \text{ Å} \cdot \text{sec}^{-1}$ überschreitet.

B. DAVIS und C.M. SLACK [18] finden am kompakten Material nach der Prismenmethode innerhalb der Fehlergrenze, die mit $\pm 2,4\%$ angegeben wird, Übereinstimmung mit dem Wert der Lorentzischen Dispersionsformel. Die Bestimmung des Brechungsindex aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion an einer 1320 Å dicken Aluminium-Schicht liefert bei L.M. RIESER [10] einen um 5% zu großen Wert, den er durch das Auftreten einer Aluminiumoxydschicht zu erklären sucht. R.W. HENDRICK [9] findet nach der gleichen Methode Werte, die für zwei Schichten (390 und 716 Å) um 1% zu klein und für eine Schicht von 2500 Å 4% zu groß sind. Messungen des Brechungsindex nach dem hier angewendeten Verfahren liegen für Aluminium nicht vor, jedoch wurden andere Materialien (Cu, Ni und Ag) untersucht. Die Autoren [1], [4], [5] finden Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den berechneten unter der Annahme geringerer Dichte der Schichten (bis 25%), die zum Teil durch unabhängige Dichtebestimmungen experimentell nachgewiesen wurden. H. GIEROK [19] beobachtete normale Dichte an Ag-Schichten, die durch Kathodenzerstäubung gewonnen waren.

d) Genauigkeitsgrenzen des Verfahrens

Die zur Berechnung des Reflexionsvermögens gemachte Annahme ebener Grenzflächen der Schicht wird durch die Messungen gerechtfertigt, denn wie aus Abb. 6 hervorgeht, passen sich die Meßpunkte nicht nur einer Geraden an, sondern zeigen auch die zu erwartenden etwa symmetrischen Abweichungen: Verschiebung der Minima zu größeren, der Maxima zu kleineren Winkeln. Die Anwendung der Kiessigschen Schichtdickenformel liefert für Aluminium Schichtdicke und Brechungsindex mit einer Genauigkeit, die aus Tabelle 2 hervorgeht, wenn nur die Winkellage der Extrema genügend genau gemessen wird. Letzteres vorausgesetzt, liegt die Fehlergrenze des Verfahrens bei etwa 6 Å für Dicken > 250 Å, sie sinkt mit wachsender Dicke und liegt für 1000 Å schon bei 3 Å. Die erreichbare Genauigkeit der δ -Bestimmungen liegt bei einigen Promille. Die benutzte Meßanordnung schöpft die Genauigkeit des Verfahrens etwa aus.

Die Berechnungen wurden mit einem Schichtträger durchgeführt, dessen δ -Wert δ_2 kleiner als der der Schicht δ_1 ist. M.A. BLOCHIN [20] hebt hervor, daß man die intensivsten und deutlichsten Interferenzbilder erhält, wenn umgekehrt $\delta_2 > \delta_1$ gewählt wird. Die Durchrechnung dieses Falles zeigt jedoch, daß unter Umständen die Ausbildung einzelner Interferenzextrema unterdrückt wird [6] und der hohe Reflexionsanteil der Unterlage unübersichtliche Verschiebungen der Extrema hervorruft.

e) Der Einfluß der Aluminiumoxyd-Schicht

Bekanntlich bildet sich in atmosphärischer Luft auf Aluminium eine Oxydschicht. Nach A. BOETTCHER und G. HASS [17] wächst diese bei Zimmertemperatur anfänglich sehr schnell, erreicht unter Abbau von 5 Å Aluminium eine Dicke von 10 Å nach etwa einer Stunde und nähert sich dann langsam einer Grenzdicke von etwa 45 Å nach 2 Monaten. Um den Einfluß der Oxydschicht auf die Messung der Schichtdicke und des Brechungsindex von Aluminium abzuschätzen, wurde die Lage der Extrema einer Doppel-

schicht ($\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$) in der Kiessigschen Näherung berechnet und daraus Dicke und Brechungsindex der üblichen Auswertung ermittelt. Dabei ergab sich, daß das Verfahren die Gesamtschichtdicke innerhalb der Fehlergrenzen richtig liefert. Jedoch tritt eine Abweichung der Oxydschichtdicke wachsende Abweichung vom δ -Wertes vom Wert des reinen Aluminiums auf. Unter den vorliegenden Meßbedingungen ist die Oxydschichtdicke kleiner als 10 Å. Die Abschätzung zeigt, daß bei einer 400 Å-Schicht mit 10 Å Oxyd δ um 2% zu groß erhalten wird; der systematische Fehler nimmt mit wachsender Al-Dicke ab und liegt bei 1000 Å unterhalb 1%. Orientierende Versuche mit dem Wachsen der Oxydschicht zeigen sollten, brachten kein eindeutiges Ergebnis. Hierzu wurden 2 Schichtpaare bedampft (1. Paar: Schichten 3 und 1; 2. Paar: Schichten 6 und 5; vgl. Tabelle 1), von denen die Schichten 3 und 6 sofort (innerhalb einer Stunde) gemessen wurden (in Tabelle 1 mit a gekennzeichnet). Die parallel bedampften Schichten 1 und 5 wurden 4 Wochen im Exsikkator unter Vakuum gehalten zusammen mit den inzwischen an atmosphärische Luft gealterten Schichten (in der Tabelle 1 mit b gekennzeichnet) ausgemessen. Die Messungen an nicht gealterten Schichten (3a und 1; 6a und 5) liefern innerhalb der Fehlergrenzen die zu erwartende Übereinstimmung. Die Messungen an den gealterten Schichten ergeben zwar größere Dicken, jedoch ist die Zunahme (3b: 25 Å; 6b: 4 Å) stark unterschiedlich und könnte unter Umständen auf den Meßfehler zurückzuführen sein, der bei der Dicke der gealterten Schichten im Mittel bei ± 7 Å liegt.

Wenn ein Einfluß der Aluminiumoxyd-Schicht auf die Messung des Brechungsindex vorhanden ist, so wird er mit wachsender Schichtdicke geringer werden, eine Dickenabhängigkeit des Brechungsindex wird nicht täuschen. Ein systematischer Gang mit der Schichtdicke wurde aber nicht beobachtet, wie auch bei dem Alterungsversuch keine systematische Änderung des Brechungsindex festgestellt werden konnte.

V. Die Massendicke

Das häufig verwendete Verfahren, die Dicke der Aufdampfschicht aus der verdampften Masse zu berechnen, setzt Annahmen über die Verdampfungseigenschaften des Verdampfers voraus, außerdem muß die Dichte ρ der Schicht bekannt sein. Da bei den vorliegenden Messungen von den Bedampfungseigenschaften unabhängige Schichtdickenbestimmungen mit Röntgenstrahlen durchgeführt wurden, kann ein Vergleich der gemessenen und der aus der verdampften Menge berechneten Dicke vorgenommen werden. Die einfachste Annahme einer punktförmigen Verdampfungsquelle — wobei sich die Massendicke d_p für die ebene Anordnung zu

$$d_p = \frac{M}{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot R^2}$$

bestimmt (R : Abstand Quelle—Schicht) — führt zu systematischen Abweichungen: Die Massendicken sind stets kleiner als die Röntgendicken d_R .

Die zum Verdampfen benutzte zylindrische Verdampfungsquelle legt es nahe, die Quelle als linienhaft anzunehmen. Die von L. HOLLAND [21] angegebenen Formeln für eine linienhafte Quelle können für die benutzte

nung vereinfacht werden. Es ergibt sich für die Massendicke d_L der linienhaften Quelle

$$d_L = \frac{M}{\pi^2 \cdot \rho \cdot R^2} \quad (8b)$$

Nach dieser Beziehung errechneten Massendicken stimmen zwar im Vergleich zu d_R (vgl. Tabelle I), sind jedoch kaum systematische Abweichungen. Die Streuung der Schichtdicken kann nicht auf unterschiedliche Dichte der Schichten zurückgeführt werden, da sich diese als unabhängig von Schichtdicke und Bedampfungsabstand erwies. Der Fehler des Quotienten M/R^2 , der mit $\pm 5\%$ angesetzt werden muß, erklärt allein noch nicht die bei einigen Schichten auftretenden Abweichungen zu kleineren Dicken. Da es sich bei vereinzelt Bedampfungen die Wendel durch

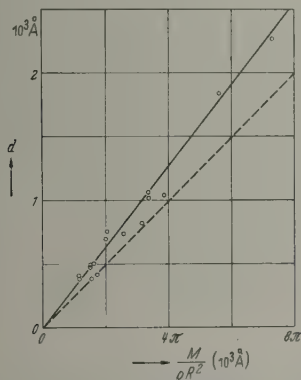


Abb. 8. Massendicke d von Aufdampf-Schichten als Funktion des Quotienten M/R^2 (M : verdampfte Menge mit der Dichte ρ ; R : Abstand des Trägers vom Verdampfer). Für eine punktförmige Quelle liegen die Massendicken über den gestrichelten Geraden, für eine linienhafte Quelle dagegen auf der durchgezogenen. Die Meßpunkte werden durch letztere am besten approximiert

Aluminium nicht gleichmäßig benetzt wurde, neigt das Aluminium sich zu Tropfen zusammen, ist eine Abweichung zur punktförmigen Quelle verständlich. In Abb. 8 sind die nach (8a) und (8b) errechneten Massendicken d_P und d_L als Funktion von M/R^2 eingetragen; sie stellen sich als Geraden mit den Steigungen $\frac{1}{4\pi}$ bzw. $\frac{1}{\pi^2}$ dar. Die Meßpunkte d_R werden durch die Gerade für die linienhafte Quelle am besten approximiert. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man die Verdampfung von Al auf einer Wolframwendel näherungsweise wie eine linienhafte Quelle (thin straight wire source) verhält — kommen nach L. HOLLAND und W. STECKELMACHER [22].

VI. Die Tolansky-Dicke

Nach der Untersuchung mit Röntgenstrahlen wurden die Schichten im Hochvakuum mit einer etwa 100 Å dicken Silberschicht bedampft zur Schichtstärkenmessung nach dem von S. TOLANSKY [7] angegebenen Verfahren mit Vielstrahlinterferenzen. Die Ergebnisse dieser vergleichenden Messungen sind in Tabelle I als Tolansky-Dicken d_T angegeben. Die Werte an den Kanten I und II gemessenen Dicken legen die Vermutung nahe, daß bei dem Tolansky-Verfahren durch die Bedampfung mit Silber bedingte systematische Fehler auftreten.

Kante II angeführten Werte an der durch den Rahmen der Spiegelhalterung erzeugten Stufe (Halbschattenübergang) ausgemessen wurden. Der angeführte Fehler Δd_T von ± 15 Å folgt aus der Reproduzierbarkeit der Kantenhöhe auf verschiedenen Interferenzsaufnahmen; aus der Mittelung über die verschiedenen Interferenzordnungen einer Aufnahme ergaben sich dagegen nur Fehler von etwa 5 Å.

Wie man aus der Darstellung der Tolansky-Dicke (Kante I) als Funktion der Röntgendicke (Abb. 9) sieht, liegen die Meßpunkte mit wenigen Ausnahmen oberhalb der gestrichelt eingezeichneten Geraden $d_T = d_R$. Die berechnete Ausgleichsgerade (durchgezogen) zeigt eine Verschiebung der Tolansky-Dicke gegen die Röntgendicke. Diese Parallelverschiebung ist statistisch gesichert, wie die aus der Ausgleichsrechnung bestimmten Werte für die Steigung und den Ordinatenabschnitt zeigen:

Steigung: $1,004 \pm 0,012$; Abschnitt: $(48,6 \pm 15) \text{ Å}$.

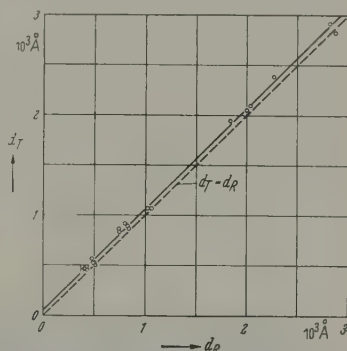


Abb. 9. Tolansky-Dicke d_T als Funktion der Röntgendicke d_R . Die Ausgleichsgerade für die Meßpunkte (durchgezogen) zeigt die systematische Abweichung der Tolansky-Dicke von im Mittel 50 Å gegenüber der Röntgendicke. Die Gerade $d_T = d_R$ ist gestrichelt eingezeichnet

Da die Röntgendicke der Aluminium-Schichten unmittelbar nach ihrer Herstellung bestimmt wurde, die Bedampfung mit Silber für das Tolansky-Verfahren jedoch erst nach einigen Wochen erfolgte, ist eine Dickenzunahme von 20 Å durch Ausbilden der Oxydschicht zu erwarten. Diese Zunahme reicht jedoch zur Erklärung der auftretenden mittleren Abweichung nicht aus. Der auffällige systematische Unterschied der an den Kanten I und II gemessenen Dicken legt die Vermutung nahe, daß bei dem Tolansky-Verfahren durch die Bedampfung mit Silber bedingte systematische Fehler auftreten.

Zusammenfassung

Das Reflexionsvermögen von Aluminium-Schichten verschiedener Dicke (250 Å, 418,9 Å und 1045 Å) auf einem Glasträger wird unter Berücksichtigung der Absorption in Schicht und Träger für streifenden Einfall von Röntgenstrahlen ($\lambda = 1,54 \text{ Å}$) aus der Airy-Summe numerisch berechnet. Die hierzu benötigten Fresnel-Koeffizienten werden nach Betrag und Phase angegeben. Die Auswertung der Winkellage der berechneten Extrema des Reflexionsvermögens nach der Kiessigschen Schichtdickenformel liefert Ergebnisse, die innerhalb der Fehlergrenzen des Vergleichsverfahrens mit den der Berechnung zugrunde gelegten

Daten der Schicht übereinstimmen. Dies beweist die Anwendbarkeit dieser Näherungsformel für die untersuchten Schichten. Ferner folgen hieraus Angaben über die Genauigkeit, mit der Schichtdicken- und Brechungsindexbestimmungen durch Röntgenstrahlinterferenzen gemacht werden können.

Dicke und Brechungsindex von Aluminium-Aufdampf-Schichten werden in einem Bereich von 400 bis 3000 Å nach dem von den Autoren auf divergente Röntgenstrahlen übertragenen Interferenzverfahren ausgemessen. Der Brechungsindex erweist sich als unabhängig von der Schichtdicke und liegt bei einer Fehlergrenze des Mittelwertes von 0,5% um 1,3% über dem nach der Lorentzschen Dispersionsformel für das kompakte Aluminium berechneten Wert.

Der Vergleich der mit Röntgenstrahlen gemessenen Dicke mit dem aus der verdampften Menge berechneten Wert zeigt, daß sich die zum Verdampfen benutzten zylindrischen Wendeln wie eine linienhafte Quelle verhalten.

Die Messung der Schichtdicke nach dem Tolansky-Verfahren ergibt im gesamten Bereich eine statistisch gesicherte Abweichung von im Mittel 50 Å gegenüber der Röntgendicke.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit und für fördernde Kritik sind wir Herrn Professor Dr. H. LASSEN zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Ing.

H. HOTES, der uns große Hilfe bei der Programmierung der elektronischen Rechnungen leistete, und Frau C. NEIDER, die die vielen Tischrechnungen sorgfältig durchführte, danken wir an dieser Stelle herzlich.

Literatur: [1] KLEESIG, H.: Ann. Phys. **10**, 769 (1931). [2] JENTZSCH, F. u. H. STEPS: Z. Physik **91**, 151 (1934). [3] MAHAN, A.I.: J. Opt. Soc. Amer. **46**, 913 (1956). [4] RIEDMILLER, R.: Ann. Phys. **20**, 377 (1934). — [5] OPBACH, F.: Ann. Phys. **38**, 469 (1940). — [6] ALICHANOW, u. L. A. ARZIMOVIC: Z. Physik **82**, 489 (1933). — [7] TOLSKY, S.: Multiple beam interferometry of surfaces and films. Oxford: Clarendon Press 1948. — [8] WALKENHORST, Diss. Techn. Hochschule Hannover 1940. Z. techn. Phys. **14** (1941). — [9] HENDRICK, R.W.: J. Opt. Soc. Amer. **165** (1957). — [10] RIESER, L.M.: J. Opt. Soc. Amer. **987** (1957). — [11] PARRAT, L.G.: Phys. Rev. **95**, 359 (1954). [12] WOLTER, H.: Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 46. Berlin: Springer 1956. — [13] COMPTON, A.H. and S. ALLISON: X-rays in theory and experiment, S. 305ff. New York: D. van Nostrand Company 1949. — [14] HINK, W. W. PETZOLD: Z. angew. Phys. **10**, 135 (1958). — [15] FREYSTEIN, C. v.: Optica Acta **2**, 16 (1955). — [16] HINK, W. W. PETZOLD: Naturwiss. **45**, 107 (1958). — [17] BOETTCHER, u. G. HASS: Optik **6**, 299 (1950). — [18] DAVIS, B. and C. SLACK: Phys. Rev. **27**, 18 (1926). — [19] GIEROK, H.: D. Univ. Hamburg 1936. — [20] BLOCHIN, M.A.: Physik Röntgenstrahlen, S. 220. Berlin: VEB Verlag Technik 1957. [21] HOLLAND, L.: Vacuum deposition of thin films, S. 15. New York: John Wiley & Sons Inc. 1956. — [22] H. LAND, L. and W. STECKELMACHER: Vacuum **2**, 346 (1952). Dr. WOLFGANG HINK und Dipl.-Phys. WOLFGANG PETZOLD, I. Physikalisches Institut, Freie Universität Berlin

Magnetische Werkstoffe mit Perminvareffekt

Teil IV. Perminvar- und Magnetfeldtemperungseffekt im Zusammenhang mit der bei Ferriten auftretenden Nachwirkung durch Elektronendiffusion

Von ALBRECHT V. KIENLIN

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. September 1958)

a) Einleitung

In vorausgegangenen Veröffentlichungen [1, 2] ist über den Perminvareffekt berichtet worden, den kobalthaltige und — schwächer ausgeprägt — auch kobaltfreie Ferrite mit überstöchiometrischem Sauerstoffgehalt aufweisen. Der Perminvarzustand stellt sich bei diesen Ferriten während der langsamen Abkühlung durch *Ionendiffusion* ein.

In der vorliegenden Arbeit wird nun näher auf einen Perminvar- und Magnetfeldtemperungseffekt eingegangen, der an Mangano-ferriten beobachtet wurde und auf eine *Elektronendiffusion* zurückzuführen ist.

Bekanntlich [3, 4] zeigen manche Ferrite, in denen die Ionen eines Metalls in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorkommen, eine stark von der Temperatur und der Frequenz abhängige magnetische und mechanische Nachwirkung, die eine parallele Erscheinung zu der an kohlenstoffhaltigem α -Eisen beobachteten Nachwirkung darstellt. Letztere ist dadurch bedingt, daß eine auf Zwischengitterplätzen bestehende, anisotrope Kohlenstoffeinlagerung [5], welche die spontane Magnetisierung stabilisiert [6], sich durch Diffusion den Magnetisierungsvorgängen angleicht [5, 6]. Entsprechend beruht die an den Ferriten be-

obachtete Nachwirkung auch auf einem Diffusionsvorgang. Bei diesem Vorgang handelt es sich um einen Austausch von Valenzelektronen, der dazu führt, daß sich die verschiedenwertigen Ionen anisotrop zu einer Richtung der spontanen Magnetisierung verteilen [3, 4].

Im folgenden wird über den Perminvareffekt von Ferriten berichtet, der im Zusammenhang mit der Einfrieren der Elektronen-Diffusionsnachwirkung steht. Es wird sich dabei wiederum eine Parallele zum Verhalten des kohlenstoffhaltigen α -Eisens ergeben, das eingeschnürte Hystereseschleifen aufweist, wenn man es auf eine Temperatur abkühlt, bei der es anisotrop — den entmagnetisierten Zustand stabilisierende — Verteilung des Kohlenstoffes eingefroren ist [7].

b) Perminvareffekt im Zusammenhang mit einer Nachwirkung durch Elektronendiffusion

Für eine vorgegebene Meßfrequenz liegt das Relaxationsmaximum in den Temperaturkurven des Verlustfaktors bei einer um so höheren Temperatur, höher die Aktivierungsenergie des Diffusionsvorgangs

der die Nachwirkung bedingt [3, 4]. Die Aus-
z. B. in dem Gebiet oberhalb der Temperatur der
gen Luft Einfriereffekte zu finden, ist somit um
ößer, je höher die Aktivierungsenergie der Elek-
ndiffusion ist. Hier bieten sich die mangan-
n-Manganferrite an. Der Nachwirkungsvorgang,
n diesen Stoffen beobachtet und auf einen Elek-
rnaustausch verschiedenwertiger Manganionen
ikgeführt wurde [4], hat die relativ hohe Aktivie-
nergie von 0,3 bis 0,5 eV.

untersucht wurden zwei Proben der Zusammen-
zung $Mn_{1,5}Fe_{1,5}O_4$ und $Co_{0,05}Mn_{1,45}Fe_{1,5}O_4$. Überein-
end mit dem Befund an Stoffen ähnlicher Zu-
ensetzung [4], zeigt der kobaltfreie und ebenso
kobalthaltige Stoff die für die Diffusionsnachwir-
typischen Maxima in den Temperaturkurven
erlustfaktors und eine Aufspaltung der Permea-
tskurven nach der Frequenz (s. Abb. 1). In dem
ausschließlich untersuchten Frequenzbereich von
b 200 kHz wird die Temperaturabhängigkeit des
wirkungsvorganges durch das Exponentialgesetz
 $\exp(E/kT)$ beschrieben. Die Aktivierungs-
ie E und die Zeitkonstante τ_∞ wurden aus der
peraturlage der Relaxationsmaxima bestimmt.
die kobaltfreie Probe ergab sich: $E=0,48$ eV;
1 $\cdot 10^{-13}$ sec, für die kobaltfreie: $E=0,49$ eV;
2 $\cdot 10^{-13}$ sec.

us Abb. 2 kann entnommen werden, daß ebenso
beim Einfrieren der Kohlenstoffdiffusion auch
Einfrieren der Elektronendiffusion ein Permin-
vareffekt auftritt. Beide Proben zeigen, auf die Tempe-

definierte Feldstärke H_c größer als H_p , so ist die Ein-
schnürung verschwunden (s. rechtes Bild in der oberen
Zeile von Abb. 2).

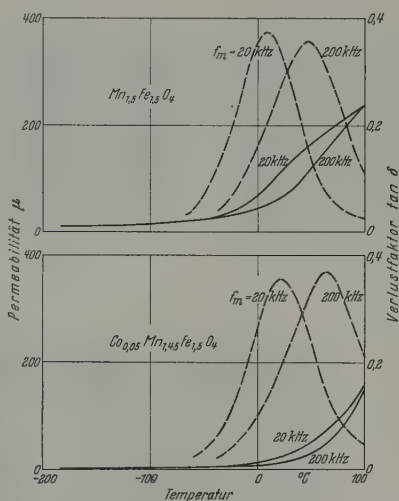


Abb. 1. Verlustfaktor $\tan \delta$ und Permeabilität μ von zwei Ferritproben der Zusammensetzung $Mn_{1,5}Fe_{1,5}O_4$ und $Co_{0,05}Mn_{1,45}Fe_{1,5}O_4$, bei verschiedenen Frequenzen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Spitzenfeldstärke 3 mOe; ----- $\tan \delta$; — μ ; f_m Meßfrequenz

Die durch den Perminvareffekt bedingte relative
Einschnürung der Hystereseschleife ist, bei gleicher
Spitzeninduktion verglichen, beim kobalthaltigen

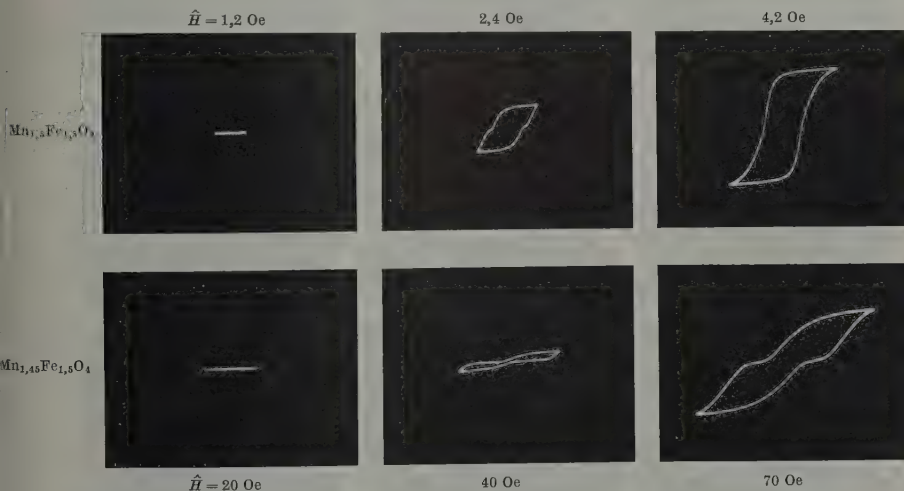


Abb. 2. Hystereseschleife der kobaltfreien und kobalthaltigen Manganferrit-Probe, bei verschiedener Spitzenfeldstärke \hat{H} aufgenommen. Meßtemperatur $-180^\circ C$; Meßfrequenz 50 Hz

r der flüssigen Luft abgekühlt, mit zunehmender
steuerungsfeldstärke zunächst eine strichförmige
terereschleife². Oberhalb der Öffnungsfeldstärke H_p
nen sich auf diesem Strich zwei gegeneinander ver-
ebene Hystereseflächen auf, deren Breite $2H_c$ mit
hmender Aussteuerung wächst. Wird die so
Als „manganreich“ werden hier Ferrite bezeichnet, in
n — bezogen auf den Metallionengehalt — der Anteil
Manganionen mehr als $1/3$ beträgt.
Die Schleifen wurden oszillographisch aufgenommen.
frequenz: 50 Hz.

Kern größer als beim kobaltfreien (s. Abb. 2). Als
Maß für die Einschnürung kann dabei die Zahl
 $\varepsilon = \frac{H_p}{H_c} - 1$ genommen werden. Wie sich aus der
Neelschen Theorie der Diffusionsnachwirkung [6] ab-
leiten läßt, wird jedoch das Ausmaß der zu dem Per-
minvareffekt führenden Stabilisierung der Blochwände
sinnvoller durch die Zahl $\sigma = (\mu_{ur} - 1) \frac{\mu_0 H_p}{I_s}$ (μ_0 Va-
kuumpermeabilität; μ_{ur} unrelaxierte Anfangspermea-
bilität; I_s Sättigungsmagnetisierung) erfaßt als durch

die Zahl ε , welche die nicht unmittelbar mit der Stabilisierung zusammenhängende Größe H_c enthält. Die Zahl σ aber ist bei den zwei Kernen nahezu gleich (an dem kobaltfreien Material wurde bei -180°C ge-

ein Einfluß auf die Gestalt der Hystereseschleife zu zeichnen ist, scheint somit das zugesetzte Kobalt den Betrag von E und τ_∞ kaum ändert, auch kein nennenswerten Einfluß auf das Ausmaß der Sta-

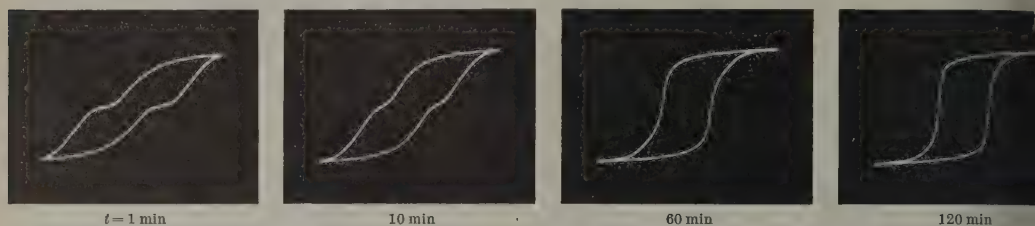


Abb. 3. Hystereseschleife der Probe mit der Zusammensetzung $\text{Co}_{0.93}\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$, bei verschiedener Einwirkungszeit t des Meßfeldes aufgenommen. Meßtemperatur -180°C ; $\vec{H} = 70 \text{ Oe}$; Vorbehandlung: Bei 20°C entmagnetisiert; auf -180°C abgeschreckt; 20 Std bei -180°C feldfrei gelagert

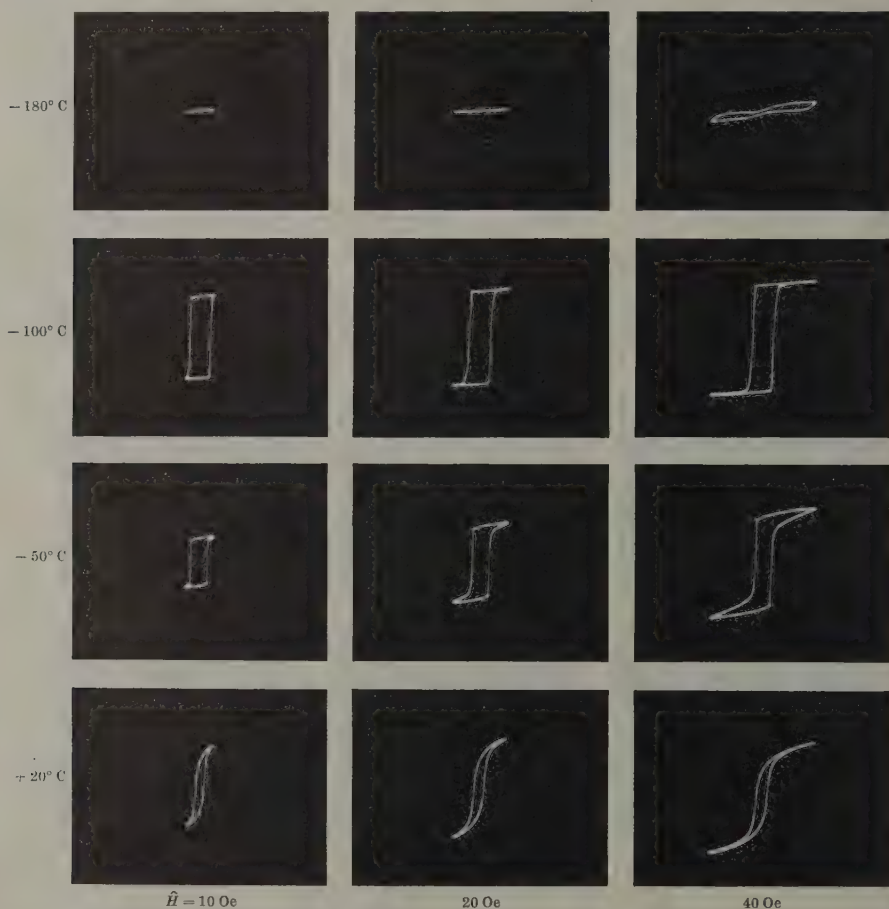


Abb. 4. Feldstärkeabhängigkeit der Hystereseschleife, an der kobalthaltigen Probe bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen

messen: $H_p = 1,5 \text{ Oe}$; $\mu_{ur} = 10$ und am kobalthaltigen: $H_p = 32 \text{ Oe}$; $\mu_{ur} = 1,5$; durch den Kobaltzusatz wird $I_s(-180^\circ\text{C})$ um 5% gesteigert). Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Befund, daß die Höhe der Maxima in den Temperaturkurven des Verlustfaktors bei den zwei Proben etwa die gleiche ist (s. Abb. 1)¹. Obwohl

¹ Bei gleicher Höhe der Maxima ist der Quotient $(\mu_r - \mu_{ur})/\mu_r$ gleich (μ_r relaxierte Anfangspermeabilität). Dieser Quotient gibt auch ein Maß für die Stabilisierung [6].

sierung zu haben. Es ist denkbar, daß im vorliegenden Fall der Kobaltzusatz nur ein Ansteigen der Kristallenergie und damit verbunden ein Abfallen von μ_{ur} bewirkt, wobei sich am Verhältnis μ_{ur}/μ_r nichts ändert. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem Befund an eisenreichen Ferriten (mit Perminvareffekt bei Raumtemperatur), bei denen σ um ein Vielfaches gesteigert werden kann, wenn man dem Material in geringen Mengen Kobalt zusetzt [2]. Die u-

liche Wirkung des Kobalts ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Kobaltionen im Fall der Stabilisierung durch Ionendiffusion auch diffundieren und sich eine bestehende Nahordnung mit einbauen, während sie im Fall der Stabilisierung durch Elektronendiffusion statistisch verteilt bleiben.

Magnetfeldtemperaturseffekt im Zusammenhang mit der Diffusionsnachwirkung

Abb. 3 ist an dem kobalthaltigen Material gemacht, daß eine längere Einwirkung des bei -180°C gemessenen der Hystereseschleife angelegten Wechselstroms (Spitzenfeldstärke $\hat{H} = 70 \text{ Oe} > H_p$) dazu führt, daß die Perminvarschleife in eine Rechteckschleife übergeht. Dieser Magnetfeldtemperaturseffekt weist darauf hin, daß die Diffusion, die den Perminvareffekt verursacht, bei -180°C noch nicht vollständig eingefroren ist. Es ist somit eine Abweichung von dem dem angegebenen Exponentialgesetz¹ zu verzeichnen, da auch die Diffusion, die zur Nachwirkung führt, nach unserer Annahme — auch zum Perminvareffekt führt, bei -180°C vollständig eingefroren sein sollte ($\tau_{-180^{\circ}\text{C}} \approx 10^{14} \text{ sec}$). Es überrascht nicht, daß eine solche Abweichung besteht, denn es ist bekannt, daß die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern in verschiedenen Temperaturgebieten von verschiedenen Mechanismen bestimmt werden kann, insbesondere dann, wenn die Halbleiter, wie die vorliegenden Ferrite, Grund von Verunreinigungen und unvollkommener Kristallstruktur Störstellen enthalten².

Der unter dem Einfluß des Meßfeldes stattfindende Übergang der Perminvarschleife in eine Rechteckschleife spielt sich bei -180°C innerhalb von Stunden ab.

Bei -100°C geht der gleiche Vorgang — entsprechend der höheren Temperatur — in Bruchteilen einer Sekunde vonstatten, so daß er gerade noch auf dem Bildschirm des Oszillographen beobachtet werden kann.

In Abb. 4 ist die Feldstärkeabhängigkeit der Hystereseschleife der kobalthaltigen Probe für verschiedene Temperaturen wiedergegeben. Vor der Aufnahme der Schleifen wurde die bei Raumtemperatur entmagnetisierte und 20 Std. bei Meßtemperatur gelagerte Probe jeweils 1 min einem Wechselfeld mit einer Spitzenfeldstärke $\hat{H} = 70 \text{ Oe}$ ausgesetzt. Entsprechend der Vorbehandlung liegt bei -180°C eine Perminvarschleife vor. In der zweiten Zeile von Abb. 4 ist die Rechteckschleife wiedergegeben, die sich unter Wirkung des Meßfeldes bei der Temperatur von -100°C fast augenblicklich ausbildet. Der Einfluß

des Wechselfeldes ist also sehr groß. Man kann allerdings nicht ohne weiteres den Nachwirkungsvorgang mit der Magnetfeldtemperatur vergleichen, da das Feld, bei dem die Nachwirkung gemessen wurde (3 mOe), ist sehr schwach im Vergleich zu dem Feld, das der Wirkung der Magnetfeldtemperatur auf die Probe einwirkte (70 Oe).

Es gelang nicht, den Temperaturverlauf des spezifischen Widerstandes an den vorliegenden Proben zu bestimmen, da die Messung durch das Auftreten von Kornerflächeneffekten gestört wurde.

Anmerkung bei der Korrektur. Ein ebenso rasch, aber bei höherer Temperatur (Raumtemperatur) ablaufender Übergang der Perminvarschleife in die Rechteckschleife wurde von HEL und SIXTUS [8] an einem kobalthaltigen Nickel-Ferrit beobachtet.

der magnetischen Nachwirkung auf die Gestalt der mit 50 Hz durchlaufenen Schleife müßte sich im Temperaturgebiet um -50°C am stärksten bemerkbar machen, denn dort liegt nach obigem Exponentialgesetz das Maximum der mit einer Frequenz von 50 Hz gemessenen Temperaturkurve des Verlustfaktors. Die in der dritten Zeile von Abb. 4 wiedergegebenen Schleifen entsprechen tatsächlich annähernd der Überlagerung einer Rechteckschleife mit einer Ellipse. Bei Raumtemperatur ist die Zeitkonstante des Nachwirkungsvorgangs so kurz, daß die Stabilisierung sich unverzüglich den mit 50 Hz gesteuerten Magnetisierungsvorgängen angleicht und deshalb nicht mehr nach außen in Erscheinung tritt. Entsprechend wurden bei 20°C normale Hystereseschleifen beobachtet (s. Abb. 4).

Zu bemerken ist noch, daß im Temperaturgebiet zwischen etwa -100 und -50°C unetstetige Magnetfeldtemperaturseffekte auftreten. Wenn man die Spitzenfeldstärke langsam steigert, beobachtet man sprunghafte Erhöhungen der Maximalinduktion und sich ebenfalls sprunghaft verlagernde Absätze auf den Flanken der Hystereseschleifen. Eine ähnliche Erscheinung wurde von PIERROT [9] an Nickel-Kupfer-Ferriten beobachtet und von ihm als „Heuschreckeneffekt“ bezeichnet.

Zusammenfassung

An zwei Ferritproben der Zusammensetzung $\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ und $\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{1,45}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$, die im Bereich der Raumtemperatur eine stark von der Frequenz und der Temperatur abhängige magnetische Nachwirkung zeigen, werden bei der Temperatur der flüssigen Luft eingeschnürte Hystereseschleifen beobachtet.

Dieser Perminvareffekt wird auf das Einfrieren der zur Nachwirkung führenden Diffusion — ein Elektronenaustausch verschiedenwertiger Manganionen — zurückgeführt.

Im Temperaturgebiet zwischen -180°C und -50°C ist eine Temperung im Magnetfeld wirksam. Bei etwa -100°C bildet sich — allein unter Einwirkung des Meßfeldes — eine ausgeprägte Rechteckschleife in Sekundenbruchteilen aus.

Herrn Dr. M. KORNETZKI danke ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Literatur: [1] KIENLIN, A. v.: Z. angew. Phys. 9, 631 (1957); 10, 167 (1958). — [2] KIENLIN, A. v.: Vortrag auf dem Congres International sur la Physique de l'Etat Solide et ses Applications a l'Electronique et aux Telecommunications, Brüssel 2.—7. Juni 1958. Veröff. durch Academic Press New York u. London. — [3] WIJN, H. P. J.: Dissertation Rijks-Universiteit, Leiden 1953. — FINE, M. E., and N. T. KENNEY: Phys. Rev. 96, 1487 (1954). — KIENLIN, A. v.: Z. angew. Phys. 9, 245 (1957). — [4] GIBBONS, D. F.: J. Appl. Phys. 28, 810 (1957). — KRUPICKA, S., and F. VILIM: Czechosl. J. Phys. 7, 723 (1957). — [5] SNOEK, J. L.: Physica, Haag 6, 161, 591 (1939). — [6] NEEL, L.: J. Phys. Radium 13, 249 (1952); 15, 225 (1954). — [7] FELDTKELLER, R.: Z. angew. Phys. 4, 281 (1952). — BRISSEAU, P.: J. Appl. Phys. 29, 249 (1958). — [8] REICHEL, K., u. K. SIXTUS: 2. Vortragstag. der Arbeitsgemeinschaft Ferromagnetismus, Dortmund, 26. und 27. Sept. 1958. Veröff. in Z. Metallkunde. — [9] PIERROT, A.: Vortrag auf dem in Lit. [2] genannten Kongreß.

Dr. ALBRECHT v. KIENLIN,
Werkwerk für Bauelemente
der Siemens und Halske AG., München 8

Hochdruckuntersuchungen IV:

Das Viskositäts-Druckverhalten hochmolekularer Substanzen

Von E. Kuss

Mit 16 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. September 1958)

Einleitung

In einer früheren Arbeit [1] wurden Viskositäts-Druck-Isothermen *niedermolekularer* Substanzen bis 2000 Atm untersucht. Die exponentiell mit dem Druck ansteigende Viskosität dieser Substanzen ist bei 2000 Atm je nach der geometrischen Gestalt des Moleküls 2 bis 10mal größer als bei Atmosphärendruck. Änderungen der Kettenlänge, das Einbringen bestimmter funktioneller Gruppen (z.B. von Halogenen oder von OH-Gruppen) und das Vorhandensein von Verzweigungen oder Ringgruppen machen sich im Viskositäts-Druckkoeffizienten:

$$\alpha_t = \frac{1}{\eta_p} \left(\frac{\partial \eta_p}{\partial p} \right)_t$$

in charakteristischer Weise bemerkbar.

Von anderer Größenordnung ist die Viskositäts-Druckabhängigkeit bei den technisch wichtigen Mineralölen. Durch 2000 Atm wird hier die Viskosität um den Faktor 30 bis 1000 und mehr vergrößert.

Die durch den Druck bewirkte Änderung der Viskosität um gegebenenfalls 3 Zehnerpotenzen ist für die technische Anwendung bedeutsam, ihre Ursachen sind aber wegen der Kompliziertheit des Vielkomponentensystems und wegen der unbekannten Struktur seiner Komponenten nur schwer zu erkennen. In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb zunächst chemisch einheitliche Modellschubstoffe untersucht werden, wobei schrittweise zu immer höheren Molekulargewichten übergegangen werden soll.

Bei der Auswertung der Meßergebnisse wird man wieder die Beziehung:

$$\eta = C \exp(E/RT)$$

verwenden, die aus verschiedenartigen theoretischen Ansätzen (GUZMAN, WARD, ANDRADE, EYRING [2]) abgeleitet werden kann.

Nach der am häufigsten angewandten Löchertheorie von EYRING springen Moleküle gelegentlich von ihren Kristallgitterplätzen in benachbarte Leerstellen, von einer Gleichgewichtslage also über einen Potentialberg hinweg zu einer anderen. Die hierzu erforderliche und im Boltzman-Faktor auftretende Energie E wird als Aktivierungsenergie des viskosen Flusses bezeichnet. — Auch der Faktor C läßt sich quantitativ aus der Löchertheorie ableiten. Unter Voraussetzungen, die bei U. ROST [3] ausführlich diskutiert sind, ergibt sich die stark vereinfachte Beziehung:

$$\eta = \frac{1,09 \cdot 10^{-3} M^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}}}{V^{\frac{1}{3}} U_0} e^{E/RT}$$

worin V das Molvolumen, U_0 die latente Verdampfungswärme, M das Molekulargewicht und T die Temperatur ist.

Von besonderem Interesse ist nun:

1. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Bereich zwischen 20 und 80° C wird die Viskosität durch den Faktor $T^{\frac{1}{2}}$ der Formel um rund 32% vergrößert. Dem wirkt die Änderung von $V^{\frac{1}{3}}$ entgegen. Da die Viskosität bei 80° C bei niederviskosen Substanzen wenigstens um den Faktor 2, bei hochviskosen um den Faktor 10 und mehr kleiner ist als bei 20° C, muß für die T -Abhängigkeit der Viskosität im wesentlichen der Exponentialfaktor maßgebend sein. Der Faktor C kann also in erster Näherung als temperaturunabhängig angesehen werden.

Vernachlässigt man auch die Temperaturabhängigkeit von E , so erhält man:

$$E = R \left(\frac{\partial(\ln \eta)}{\partial(1/T)} \right)_{p=0} \quad \text{oder auch} \quad E = -RT^2 \left(\frac{\partial(\ln \eta)}{\partial T} \right)_{p=0}$$

2. Die Druckabhängigkeit der Viskosität. Hier sind die Bedingungen noch wesentlich klarer und übersichtlicher. Da die geringfügige Änderung von $V^{\frac{1}{3}}$ oben erwähnte starke Druckabhängigkeit der Viskosität nicht erklären kann, muß diese ebenfalls ausschließlich durch den Exponentialfaktor der obigen Beziehung bedingt sein. C kann also auch als druckunabhängig angesehen werden. Aus der Definitionsgleichung für α ergibt sich dann:

$$\alpha = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T$$

Durch die letzten beiden Beziehungen bekommt man die Möglichkeit, den Temperatur- und Druckkoeffizienten der Viskosität in sehr anschaulicher Weise zu deuten:

Der Temperaturkoeffizient $d(\ln \eta)/dT$ ist ein Maß für die Aktivierungsenergie, die bei der Verschiebung der Moleküle gegeneinander aufgebracht werden muß. Bei den vorliegenden hohen Packungsdichten flüssigen Zustand wird nun ein betrachtetes Molekül nur dann an den anderen vorbeibewegt werden können, wenn das Volumen in seiner Umgebung während des Sprunges lokal um einen Betrag ΔV aufgeweitet wird.

Die Aktivierungsenergie E wäre danach die gegen den Innendruck zu leistende Arbeit $E = p_i \Delta V$.

Zu höheren Temperaturen nimmt sowohl ΔV als auch p_i — entsprechend der größer werdenden Molekülabstände bzw. der Verringerung der zwischenmolekularen Kräfte — ab.

Der Druckkoeffizient α gibt dagegen die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Druck an.

Bei vorhandenem Außendruck p ist die Volumenaufweitung gegen $p_i + p$ vorzunehmen. Der Innendruck p_i nimmt nun bei Flüssigkeiten in den ersten 2000 Atm normalerweise nur wenig (um etwa 10–15%), bei weiterer Druckerhöhung dann aber stark ab.

setzt man im Bereich bis zu 2000 Atm p ; als konstant an, so bekommt man $\alpha RT = \Delta V$. Der Viskositäts-Druckkoeffizient ist also ein direktes Maß für die Volumenaufweitung ΔV , die in vielen Fällen ein Drittel bis ein Viertel des Molekylvolumens beträgt [9]. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Bestimmungen folgt ferner aus dem einfachen Bild, daß der Viskositäts-Druckkoeffizient α bei sperrigen, mehrfach verzweigten Molekülen stets besonders groß ist. (b) für das Viskositäts-Druckverhalten von Gasen. Hierin die Komponente mit dem kleineren Druckkoeffizienten besonders maßgebend ist. Genau genommen wird ΔV unter Druck — wegen der bereits erfolgten Komprimierung der Substanz — allerdings stets etwas größer sein als bei Atmosphärendruck. Berücksichtigt man diese Druckabhängigkeit von ΔV , so tritt in der obigen Beziehung zu ΔV ein Zusatzglied hinzu, das den thermischen Druck und die Kompressibilität enthält. Aus der meist starken Abnahme der Kompressibilität mit wachsendem Außendruck könnte dann die meist konkave Krümmung der Isothermen im $\ln \eta - p$ -Diagramm (geringe Abnahme von α mit wachsendem Außendruck) erklärt werden. Ausnahmen von diesem Verhalten wurden bisher nur bei vielverzweigten Molekülen mit Ringgruppen oder den Seitenketten (z.B. Tetrakresylsilikat [11]) gefunden. Hierbei könnte vielleicht ein anomaler Verlauf der Kompressibilität oder aber eine Bevorzugung bestimmter Stellungen der Ringgruppen bei hohen Drucken eine Rolle spielen.

I. Apparatives

Die Messungen wurden mit einer bereits beschriebenen Apparatur [4] durchgeführt, die nach dem Fallball- (HOEPFLER) Prinzip arbeitet und bequem zu bedienen ist.

Um Fehler durch die Anlaufstrecke zu vermeiden, wird die Fallgeschwindigkeit nicht wie üblich mit einbauten Endkontakten [5] sondern durch induktive Registrierung im mittleren Teil der Fallstrecke bestimmt. Um das lästige Kippen der Druckapparatur und die dadurch bedingten Fehler zu vermeiden, wird die Fallkugel bei feststehender Apparatur magnetisch oder in die Anfangsstellung zurückgebracht.

Zur Registrierung wurde neben dem früher betriebenen Gerät mit abgestimmtem Gitter- und Anodenkreis [4] ein neuentwickeltes Thyatrongerät verwendet, das einfach und billig im Aufbau ist. Es reagiert weniger empfindlich auf äußere Störungen und liefert trotz kleiner Steuerleistung so große Ausgangsströme, daß es ohne weiteres zur Auslösung von Stoppuhren und Registriergeräten eingesetzt werden kann.

Die Schaltung des Gerätes ist in Abb. 1 wiederzugeben. Die für die Registrierung um das Fallrohr gelegten Spulen (etwa 2000 Windungen bei 5 mm Spulenhöhe) liegen in einem Zweig einer Wechselstromstrecke, die mit einem Umformer oder einem Meßtransformator mit 1000 Hz betrieben wird. Die bei Eintritt der Fallkörpers in die Spule sich ändernde Brückenstromspannung wird über einen Transformator an Kathode und Gitter eines Thyatron angelegt. Das Thyatron löst dann, sobald die überlagerte Wechselstromspannung am Gitter nur einmal momentan genügend weit

herabsetzt. Das nun gezündete Thyatron reagiert bekannterweise dann nicht mehr auf weitere Gitterspannungsänderungen, es bleibt zunächst dauernd gezündet.

An der Anode des Thyatron liegt technische Wechselspannung von 50 Hz. Das Thyatron löscht nun in der negativen Halbwelle der technischen Wechselspannung, um in der nächsten Periode jeweils neu zu zünden, solange sich der Fallkörper in der Spule befindet. Die Abtastung geschieht so 50mal pro Sekunde, und im Anodenkreis des Thyatron erhält man einen gleichgerichteten Wechselstrom von mehreren Ampère, der die Meßfrequenz von 1000 Hz praktisch nicht mehr enthält. Dieser Wechselstrom betätigt über einen Wechselstrommagneten und eine Hebelvorrichtung die eingebaute Stoppuhr.

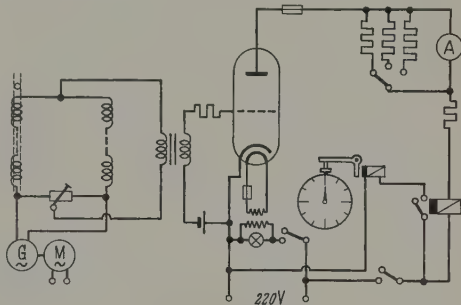


Abb. 1. Schaltung des Thyatron-Registriergerätes

Auch das Erreichen eines Niveaus oder die Stellung eines Schwimmkörpers kann so direkt zur Betätigung von Regelmotoren und Registriereinrichtungen verwandt werden.

II. Messungen an Chlorparaffinen

Von den längerkettigen Molekülen wurden zunächst Chlorparaffine untersucht, die aus Kogasin I

Tabelle 1. Dichte und Viskosität der Kogasine und ihrer Chlorderivate bei Normaldruck (Chlorgehalt in Gewichtsprozenten)

°C	d_4^{25} [g cm ⁻³]	η [cP]	d_4^{25} [g cm ⁻³]	η [cP]	d_4^{25} [g cm ⁻³]	η [cP]
Kogasin I			Chlorparaffin 40%		Chlorparaffin 52%	
20	0,7453	1,258	1,1150	99,10	1,2777	4530
25	0,7417	1,157	1,1110	72,40	1,2735	2570
30	0,7380	1,064	1,1071	54,50	1,2693	1485
40	0,7307	0,913	1,0991	31,70	1,2609	556,5
50	0,7234	0,794	1,0911	20,40	1,2524	234,0
60	0,7160	0,693	1,0830	13,93	1,2439	120,0
70	0,7086	0,614	1,0749	9,81	1,2353	67,2
80	0,7010	0,549	1,0669	7,31	1,2266	40,7
Kogasin II			Chlorparaffin 60%		Chlorparaffin 70%	
20	0,7668	2,630	1,3880	104,300	—	—
25	0,7633	2,355	1,3836	44,080	1,5639	—
30	0,7598	2,120	1,3792	19,830	1,5585	336,000
40	0,7528	1,738	1,3704	5,310	1,5476	43,300
50	0,7458	1,461	1,3615	1,681	1,5367	9,020
60	0,7389	1,243	1,3524	623	1,5258	2,520
70	0,7319	1,075	1,3432	267	1,5150	838
80	0,7249	0,938	1,3340	138	1,5043	330

bzw. Kogasin II — d.h. gradkettigen Kohlenwasserstoffen mit durchschnittlich 12 bzw. 14 C-Atomen im

Molekül — hergestellt worden waren. Den Chemischen Werken Hüls und Herrn Dr. FRANKE bin ich für die Herstellung und Überlassung der Substanzen zu großem Dank verpflichtet.

Bei der bis zu hohen Konzentrationen durchgeführten Chlorierung wird nach ASINGER [6] das Chlor sehr gleichmäßig an allen möglichen Stellen im Molekül eingebaut, lediglich die Cl-Endstellungen besitzen eine etwas geringere Wahrscheinlichkeit.

In Tabelle I sind die bei Atmosphärendruck gemessenen Dichten und Viskositäten der Substanzen,

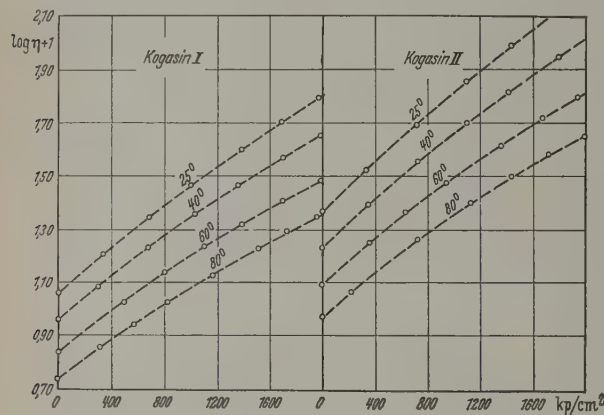


Abb. 2. Das Viskositäts-Druckverhalten von Kogasin I und II bei 25, 40, 60 und 80 °C

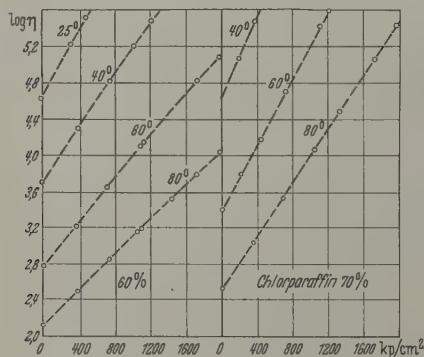


Abb. 4. Das Viskositäts-Druckverhalten von Chloroparaffinen mit 60 und 70 Gew-% Chlor

die unter anderem auch als Zusätze zu Schneidölen Verwendung finden, zusammengestellt.

Die Dichte steigt erwartungsgemäß mit wachsendem Chlorgehalt gleichmäßig an, die Viskosität — besonders das Viskositäts-Druckverhalten — weist dagegen Besonderheiten auf, wie aus den Abb. 2—4 zu ersehen ist.

Bei den Kogasinen (Abb. 2) verlaufen die Viskositäts-Druckisothermen annähernd parallel mit einer schwachen Krümmung zur p -Achse hin. Ein wachsender Chlorgehalt (Abb. 3) macht sich in den Steigungen der Isothermen zunächst nur wenig bemerkbar.

Von etwa 40 Gew-% an wird jedoch die Steigung der Isothermen stark beeinflusst. Bei weiterer Erhöhung des Chlorgehaltes wächst α schnell an und wird stark temperaturabhängig, wie das Auseinander Spreizen der Isothermen bei hohem Chlorgehalt (Abb. 4) zeigt.

In Abb. 5 sind die aus den Steigungen der Isothermen berechneten Druckkoeffizienten α für 25, 60 und 80 °C als Funktion des Chlorgehaltes dargestellt. α wächst stärker als quadratisch ja sogar stärker als exponentiell an. Zum ersten Male erreichen bei einer chemisch-definierten Substanz die Druckkoeffizienten Werte, die bis in den Bereich der Mineralöle hineinreichen und diesen sogar vollständig überdecken.

Bei näherer Betrachtung wird man davon ausgehen, daß rund 15 Gew-% Chlor erforderlich sind, durchschnittlich jedes Kogasin-Molekül mit einem

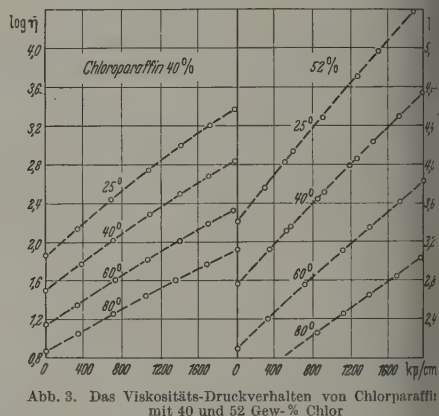


Abb. 3. Das Viskositäts-Druckverhalten von Chlorparaffinen mit 40 und 52 Gew-% Chlor

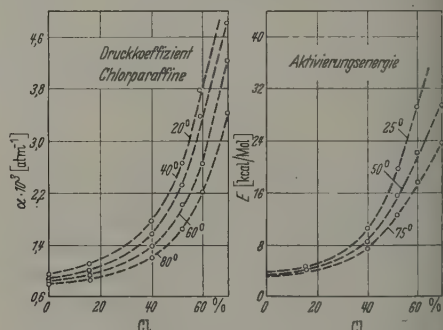


Abb. 5. Druckkoeffizient und Aktivierungsenergie der Chlorparaffine. Abhängigkeit vom Cl-Gehalt

Cl-Atom zu versehen. In dem niedrigen Bereich zwischen 0 und 15% Cl hat man es also mit einzelnen vorwiegend monochlorierten Molekülen zu tun, die in Kohlenwasserstoff (Kogasin II) gelöst sind.

Um durchschnittlich 2 Cl-Atome im Molekül zu haben, wären rund 26,5 Gew-% Chlor, für 3 Cl-Atome im Molekül ($C_{14}H_{21}Cl_3$) rund 35% Cl erforderlich. Bei dieser Grenze ist der Viskositäts-Druckkoeffizient nun relativ klein, vermutlich, weil sich die Cl-Atome während des viskosen Flusses noch durch Drehung des Moleküls gegenseitig ausweichen können.

Mit weiter wachsender Anzahl von Cl-Atomen im Molekül wird diese Ausweichmöglichkeit natürlich stark eingeschränkt. Die Druckkoeffizienten der Viskosität steigen dann stark an, und sie werden auch stark temperaturabhängig, da die Möglichkeit des gegenseitigen Ausweichens direkt durch die Temperaturbewegung bedingt ist.

ieses Ergebnis erinnert an die frühere Feststellung, daß der Viskositäts-Druckkoeffizient erst durch die kurze Seitenketten an demselben Molekül beeinflusst wird. Bei sehr langkettigen Molekülen tritt zu dieser auch bei niedermolekularen Substanzen auftretenden Erscheinung zusätzlich hinzu, durch den Einbau einer größeren Zahl von Chloratomen schon das Molekül als solches starrer wird. 70%ige Chlorparaffin z.B. hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}Cl_{12}$, es besitzt bei 14 Kohlenstoffatomen also bereits 12 Cl-Atome.

Gemische. Um den sterischen Einfluß noch in anderer Weise zu prüfen, wurden schließlich Gemische aus 70%igem Chlorparaffin (70 Gew.-% Cl) und Kogasin II hergestellt. Eine Mischung z.B. im Verhältnis 1:1 gibt ein Produkt mit 52 Gew.-% Kogasin. Im Gegensatz zu dem oben untersuchten 70%igen Chlorparaffin mit 6 Cl-Atomen im Molekül enthält diese Substanz dann nebeneinander im Mischungsverhältnis 1:1 Moleküle mit null und mit sechs Cl-Atomen.

In Abb. 6 sind zunächst die experimentell bestimmten Molrefraktionen der oben untersuchten direkt chlorierten Produkte und der durch Mischung hergestellten Produkte zusammen mit den theoretisch aus den Elementen berechneten Werten dargestellt. Man sieht, daß die Werte der drei Gruppen — trotz einiger Unterschiede in den Dichten — gut übereinstimmen.

In der Normalviskosität machen sich die strukturellen Unterschiede dagegen außerordentlich stark bemerkbar. Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Viskositäten bei 25° um mehr

Größen zeigen eine stärkere Änderung erst oberhalb 40 Gew.-% Chlor. α steigt bis zur höchsten Chlorkonzentration dann auf das etwa Fünffache, E auf das Achtfache des Anfangswertes.

Die starke Änderung von ΔV mit wachsendem Chlorgehalt kann man sich anschaulich leicht an Hand der Molekülmodelle nach STUART-BRIEGLER ver-

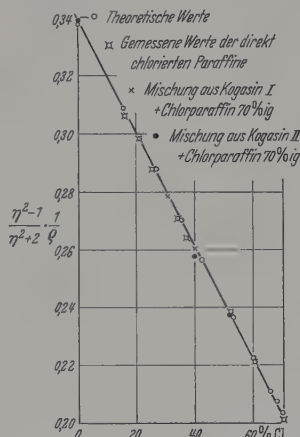


Abb. 6. Errechnete und gemessene spezifische Refraktion von Chlorparaffinen sowie von Mischungen aus Chlorparaffin (70% Cl) und Paraffin

ständig machen (Abb. 7). Sie beruht auf dem — im Vergleich zu Wasserstoff — sehr großen Wirkungsradius des Chloratoms. Berechnet man ΔV zahlen-

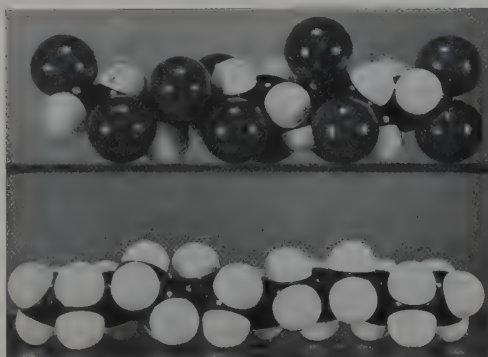


Abb. 7. Molekülmodelle nach STUART-BRIEGLER. Unten: Modell des reinen Kohlenwasserstoffes. Oben: Modell des 70%igen Chlorparaffins (70 Gew.-% Cl)

mäßig aus dem Druckkoeffizienten, so bekommt man bei Angabe sämtlicher Größen in cm^3/Mol :

$$\text{Kogasin} \quad \frac{\Delta V}{V} = \frac{22,2}{260} \sim \frac{1}{12}$$

$$\text{Chlorparaffin 70\%} \quad \frac{\Delta V}{V} = \frac{100}{392} \sim \frac{1}{4}$$

Um ein viskoses Fließen zu ermöglichen, müßte also bei Kogasin das Volumen lokal um $1/12$, bei dem sperrigen, 70%igem Chlorparaffin dagegen um $1/4$ aufgeweitet werden.

Aufschlußreich scheint ferner der Quotient α/E zu sein. Er gibt die relative Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Druck an und müßte umgekehrt proportional zum Innendruck sein. Die Werte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 2

	$d_{4,25}^{25}$ [g cm ⁻³]	η_{25} [cP]	E_{25} [kcal/Mol]	$\alpha_{25} \cdot 10^3$ [atm ⁻¹]
Chlorparaffin 52% . .	1,2735	2570	19,7	2,68
Mischung aus Chlorparaffin 70 und Kogasin. Insgesamt 52% Cl.	1,2323	104,7	13,9	2,66

eine Zehnerpotenz. Charakteristische Unterschiede zeigen auch die Aktivierungsenergien auf, während die Druckkoeffizienten α innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen übereinstimmen.

Auswertung. Bei quantitativen Auswertungen ist nun bekanntlich die sehr verschieden starke Temperaturabhängigkeit von α bei den einzelnen Substanzen. Bei Ölen versuchte man deshalb, α in einen temperaturabhängigen und einen temperaturunabhängigen Anteil aufzuspalten [7] und das Viskositäts-Druckverhalten dann durch die zwei so gewonnenen Konstanten zu charakterisieren.

Nach der oben dargestellten einfachen Vorstellung (Leitung) liegt es dagegen nahe, den Druckkoeffizienten α und die Aktivierungsenergie miteinander zu vergleichen, um den Einfluß von p_i und ΔV getrennt zu lassen zu können. Die Chlorparaffine sind hierfür besonders geeignet, da beide Größen in Abhängigkeit vom Chlorgehalt den extrem weiten Bereich der niedermolekularen Substanzen bis zu schweren Kohlenwasserstoffen überstreichen.

Aus Abb. 5 ist zu ersehen, daß α und E in ganz ähnlicher Weise vom Chlorgehalt abhängen. Beide

Tabelle 3. Druckkoeffizienten und Aktivierungsenergien der Chlorparaffine

	$\alpha_{25} \cdot 10^3$ [atm ⁻¹]	E_{25} [kcal/Mol]	$\alpha_{50} \cdot 10^3$ [atm ⁻¹]	E_{50} [kcal/Mol]	$\alpha_{70} \cdot 10^3$ [atm ⁻¹]	E_{70} [kcal/Mol]	$(\alpha/E)_{25} \cdot 10^4$	$(\alpha/E)_{50} \cdot 10^4$	$(\alpha/E)_{70}$
Kogasin	0,95	3,82	0,88	3,48	0,82	3,29	2,48	2,52	2,5
Chlorparaffin 15,87 % . . .	1,14	4,75	0,97	4,11	0,93	4,02	2,40	2,38	2,3
Chlorparaffin 40,00 % . . .	1,77	10,56	1,46	8,32	1,31	7,54	1,68	1,75	1,7
Chlorparaffin 52,00 % . . .	2,68	19,70	2,16	15,72	1,82	12,65	1,36	1,37	1,4
Chlorparaffin 60,00 % . . .	3,81	29,14	2,92	22,22	2,41	17,65	1,31	1,34	1,3
Chlorparaffin 70,00 % . . .	—	—	4,52	29,60	3,75	23,73	—	1,52	1,5

1. Es zeigt sich, daß bei einer gegebenen Substanz α/E fast unabhängig von der Temperatur ist.

2. Als Funktion der Konzentration durchlaufen die Werte bei etwa 56 Gew.-% Cl (das sind 7 Cl-Atome pro Molekül) ein Minimum.

3. Die aus den Meßwerten berechneten Innendrucke liegen zwischen 6000 Atm (Kogasin) und 13000 Atm (Chlorparaffin 70%). Eine direkte Kontrolle dieser Werte ist leider noch nicht möglich, da die pvT -Daten dieser Substanzen zur Zeit noch nicht gemessen sind. Dagegen lassen sich an bekannten ein-

Es wurden Cyclohexylmalonsäure-Di-Ester untersucht, die im Institut für Erdölforschung von G. R. PAS [8] und F. BOBERG synthetisiert worden waren.

Die bei Atmosphärendruck gemessenen Dichten und Viskositäten sind aus Tabelle 4, die Brechungsindizes und Molrefraktionen aus den ersten Spalten der Tabelle 5 zu ersehen.

Die experimentell gefundenen Molrefraktionen stimmen demnach gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Allerdings zeigte es sich bald, daß sie ebenso wie die mit dem Perkin-Elmer-Modell aufgenommenen Infrarotspektren weniger empfindlich auf etwa noch vorhandene Verunreinigungen reagieren als die Normalviskosität selbst.

Der Grund liegt einfach darin, daß die Verunreinigungen normalerweise aus anderen Gliedern der homologen Reihe bestehen. Sie unterscheiden sich also von der betreffenden Substanz nur durch die Zahl der in der Seitenkette befindlichen CH_2 -Gruppen, die sowieso im IR-Spektrum nicht in Erscheinung treten.

Trägt man die Dichten und Viskositäten in ein Diagramm als Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome auf, so findet man besonders im niedrigen Temperaturbereich bei der Dichte ein schwaches, der Viskosität ein stärkeres Alternieren. Bei einer geraden Zahl von C-Atomen in der Estergruppe ist Viskosität größer als bei der geradzahlig Gruppenzahl.

Im Viskositäts-Druckverhalten (Abb. 8–10) fällt der Dimethylester völlig aus der Reihe heraus. Der Druckkoeffizient der Viskosität ist sehr groß und ändert sich anomal stark mit der Temperatur (Abb. 8). Auch die Normalviskosität und die Aktivierungsenergie (Tabelle 4 und 5) sind wesentlich größer als bei den nächsten Gliedern der homologen Reihe.

Von der Äthyl- bzw. Propylgruppe an wird das Verhalten dann normal und entspricht dem früher bei niedermolekularen Substanzen gefundenen Verhalten.

Die bei Atmosphärendruck gemessene Viskosität wächst stark mit größer werdender Kettenlänge (z. B. η_{25} bei Diäthylester 8,5 cP, bei Dioctylester 21,7 cP).

Trotz dieser starken Änderung bleibt der Druckkoeffizient α oberhalb der Propylgruppe praktisch konstant, die Viskositäts-Druckisothermen der einzelnen Substanzen verlaufen parallel (Abb. 9).

Aus Abb. 10 ist der Einfluß der Ringgruppe und Verzweigungsgrades der Seitenkette zu ersehen. Ersatz der Cyclohexyl- durch die Cyclopentyl-Gruppe wird — wie früher bei Cyclohexanon/Cyclopentan-

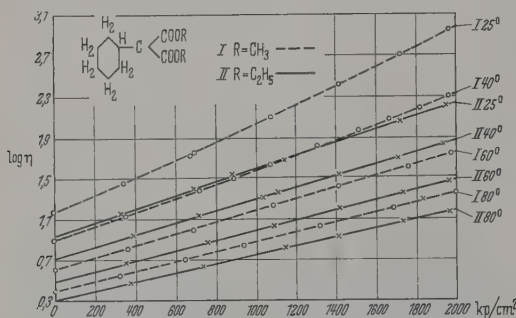


Abb. 8. Das Viskositäts-Druckverhalten des Dimethyl- und Diäthylesters der Cyclohexylmalonsäure

fachen Substanzen derartige Rechnungen zur Kontrolle durchführen. Für Benzol findet man z. B. bei Zimmertemperatur:

$$\begin{aligned}\alpha &= 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ (atm}^{-1}\text{)} \\ E &= 2,43 \text{ (kcal/Mol)} \\ R T &= 0,6 \text{ (kcal/Mol)}\end{aligned}\quad \alpha R T \sim 5000 \text{ Atm}$$

während in der Literatur, aus pvT -Daten berechnet, ein Innendruck von 4050 Atm angegeben wird.

Bei anderen Substanzen liegen die aus dem Druckkoeffizienten berechneten Werte meist um 30% höher als die der Literatur entnommenen Innendrucke. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß den Werten keine große Genauigkeit zugeschrieben werden kann und daß sich bei einigen Substanzen auch Assoziationserscheinungen störend bemerkbar machen können. Die Abschätzung zeigt aber immerhin, daß man der Größenordnung nach zu richtigen Resultaten kommt.

III. Messungen an Cyclohexyl-Malonsäure-Di-Estern

Als Nächstes sollte an einer schon höhermolekularen Reihe festgestellt werden, ob noch der charakteristische Einfluß der Kettenlänge und die früher gefundene Abhängigkeit von Verzweigungen und von der Größe eingebauter Ringgruppen vorhanden ist.

Da Naphthensäuren vielfach im Erdöl enthalten sind, gingen wir von einem Naphthensäurederivat aus.

¹ Herrn Professor Dr. SCHULTZE und Herrn Dr. BOBERG danke ich auch an dieser Stelle bestens für die mir gegebenen Möglichkeiten, die Substanzen unter Druck untersuchen können. Herrn Dr. BOBERG bin ich ferner für die schwierige Herstellung einiger, hier besonders interessierender Komponenten der Reihe und für die Beratung in chemischen Fragen zu großem Dank verpflichtet.

Tabelle 4. Dichte und Viskosität von Cyclohexylmalonsäure-Estern

	$d_{1/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{1/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{1/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{1/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{1/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]
	Di-Äthyl-		Di-Butyl-		Di-Hexyl-		Di-Octyl-		Di-Isobutyl-	
20	1,0265	10,19	0,9806	14,04	0,9518	19,10	0,9355	26,60	0,9790	20,95
24	1,0221	8,42	0,9766	11,49	0,9481	15,72	0,9319	21,34	0,9750	15,82
30	1,0178	7,00	0,9727	9,44	0,9444	12,95	0,9283	17,26	0,9710	12,59
36	1,0091	5,08	0,9649	6,84	0,9370	9,13	0,9212	11,92	0,9630	8,70
44	1,0005	3,85	0,9571	5,05	0,9296	6,70	0,9141	8,63	0,9551	6,22
54	0,9919	3,06	0,9493	3,88	0,9224	5,12	0,9071	6,47	0,9471	4,60
66	0,9831	2,45	0,9415	3,08	0,9151	4,04	0,9000	5,07	0,9392	3,52
80	0,9745	2,02	0,9336	2,52	0,9079	3,27	0,8929	4,06	0,9312	2,76
	Di-Methyl-		Di-Propyl-		Di-Amyl-		Di-Heptyl-		Cyclopentylmalonsäure di-butyl-ester	
20	1,0793	19,70	1,0013	13,84	0,9671	17,60	0,9450	24,49	0,9893	6,79
24	1,0746	15,29	0,9972	11,27	0,9632	14,33	0,9414	19,63	0,9852	5,87
30	1,0701	12,13	0,9931	9,25	0,9593	11,87	0,9377	15,93	0,9811	5,08
36	1,0610	7,91	0,9849	6,54	0,9517	8,33	0,9303	10,99	0,9729	3,92
44	1,0519	5,60	0,9766	4,85	0,9440	6,11	0,9230	7,84	0,9647	3,12
54	1,0429	4,11	0,9685	3,72	0,9362	4,66	0,9157	5,95	0,9565	2,52
66	1,0340	3,17	0,9603	2,96	0,9285	3,68	0,9085	4,63	0,9484	2,09
80	1,0252	2,54	0,9522	2,38	0,9208	2,99	0,9012	3,68	0,9401	1,75

Tabelle 5. Druckkoeffizienten und Aktivierungsenergien von Cyclohexyl-malonsäure-di-estern

	n_D^{20}	$M R_{exp}$	$M R_{theor}$	$(\eta_{25}/\eta_{80})_{p=0}$	$\alpha_{25} \cdot 10^3$ [atm ⁻¹]	$\alpha_{80} \cdot 10^3$ [atm ⁻¹]	E_{25} [kcal/Mol]	E_{80} [kcal/Mol]	$\alpha_{E_{25}} \cdot 10^4$	$\alpha_{E_{80}} \cdot 10^4$
n-Äthyl-Ester . . .	1,4572	54,08	53,91	6,04	2,21	1,11	8,58	5,27	2,58	2,14
n-Propyl-Ester . . .	1,4505	63,51	63,14	4,17	1,53	1,00	6,58	4,68	2,32	2,15
n-Butyl-Ester . . .	1,4524	82,16	81,61	4,56	1,48	0,99	6,99	4,74	2,13	2,09
n-Pentyl-Ester . . .	1,4530	91,03	90,85	4,77	1,46	1,03	6,94	5,02	2,10	2,05
n-Hexyl-Ester . . .	1,4543	100,92	100,23	4,87	1,45	1,01	6,87	5,06	2,10	2,01
n-Heptyl-Ester . . .	1,4566	119,30	118,56	5,28	1,45	1,03	7,46	5,27	1,94	1,95
n-Octyl-Ester . . .	1,4509	82,05	81,61	5,73	2,10	1,30	9,06	5,90	2,31	2,20
Cyclopentylmalon- säure-Dibutylester .	1,4476	76,90	77,00	3,35	1,09	0,84	5,12	4,27	2,14	1,97

— die Druckabhängigkeit der Viskosität stark
deinert. Dieser Einfluß tritt also auch bei längeren
eten und komplizierteren Molekülen noch klar
vor. — Ein Ersatz der n-Butyl- durch die iso-
nyl-Gruppe führt auch bei dem relativ kompli-

stetig immer weiter zunimmt, bleibt der Druckkoeffi-
zient der Viskosität von der Propylgruppe an konstant.

2. Ersetzt man die Cyclohexyl- durch die Cyclo-
pentyl-Gruppe, so verringert sich die Druckabhängig-
keit der Viskosität.

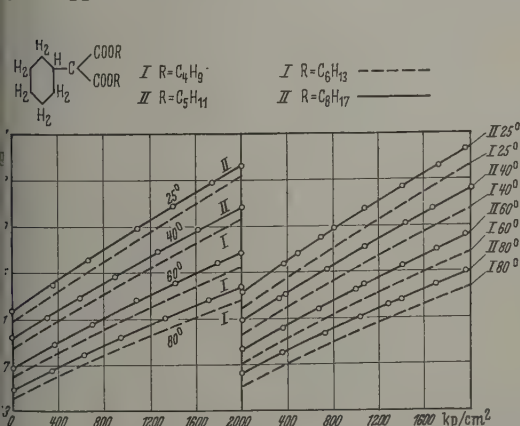


Abb. 9. Das Viskositäts-Druckverhalten von Cyclohexylmalonsäure-Estern verschiedener Kettenlänge

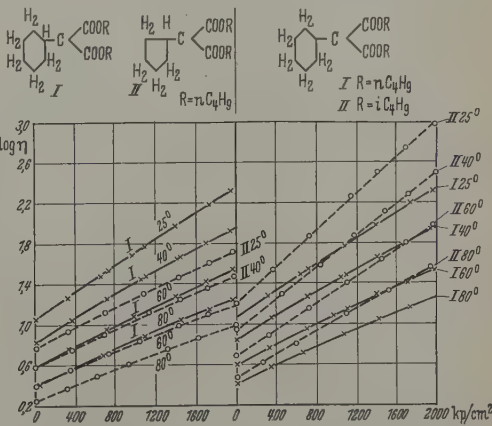


Abb. 10. Das Viskositäts-Druckverhalten von Cyclohexylmalonsäure-Estern. Einfluß der Ringgruppe und Einfluß von Verzweigungen

ten Molekül in Übereinstimmung mit den früheren
fahrungen zu einer stark erhöhten Viskositäts-
uckabhängigkeit.

Die Messungen an Cyclohexylmalonsäureestern er-
enen insgesamt also folgende Besonderheiten:

1. Während der Absolutwert der Viskosität bis zu
n höchsten Gliedern mit wachsender Kettenlänge

3. Ersetzt man die n-Butyl- durch die i-Butyl-
Gruppe, so vergrößert sich die Druckabhängigkeit der
Viskosität.

Die Aktivierungsenergien (Tabelle 5) steigen in der
Reihe zwar nicht stark aber doch systematisch an, die
Druckkoeffizienten α liegen zwischen den bisher für
niedermolekulare Substanzen (vgl. Einleitung) und

den für Mineralöle gefundenen Werten. Trotz der starken Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten α sind die Werte α/E wieder bemerkenswert unabhängig von der Temperatur.

Dem Verhalten nach stellen die Cyclohexylmalonsäure-Ester einen Übergang von niedermolekularen zu hochmolekularen Substanzen dar. Bei den hochmolekularen Substanzen ist aber zu berücksichtigen, daß — entgegen den Grundannahmen der üblichen Viskositätstheorien — die Moleküle selbst nicht mehr als starr angesehen werden können.

G. GEE [9] vergleicht in einer neueren Arbeit ein derartiges Molekül mit einer Raupe, die sich in einzelnen Segmenten vorwärtsbewegt. Im Gegensatz zu der ziehharmonikaartigen Bewegung werden bei der nichtgestreckten Form eines Fadenmoleküls allerdings auch vielfach seitliche Bewegungen der Segmente erfolgen.

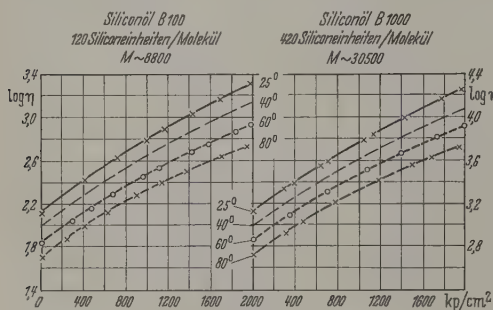


Abb. 11. Das Viskositäts-Druckverhalten von Methylsiloxanen verschiedenen Molekulargewichtes

Bei Verlängerungen der Kette würde nun nach diesem Bilde nur die Zahl der Segmente vergrößert werden, die Energie, das einzelne Segment zu bewegen, würde dagegen unabhängig von der Kettenlänge sein. Das steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden:

Bei Kettenverlängerung wird die Zahl der Segmente, damit die Konstante C und der Absolutwert der Viskosität geändert, der Druckkoeffizient der Viskosität wird dagegen unabhängig von der Kettenlänge.

IV. Das Viskositäts-Druckverhalten von Siliconölen und synthetischen Esterölen

Ein derartiges Verhalten fanden wir in sehr ausgeprägter Weise schon früher an synthetischen Ölen, die von H. ZORN [10] im Kriege entwickelt worden waren.

Die durch Veresterung von Adipin- oder Sebacinsäure mit 2-Äthylhexanol und Äthylenoxyd hergestellten synthetischen Öle haben eine mit der Kettenlänge stark anwachsende Viskosität. Die Druckabhängigkeit der Viskosität ist dagegen konstant und äußerst niedrig. Durch 2000 Atm wird die Viskosität nicht mehr wie bei Mineralölen um Faktoren zwischen 50 und 1000, sondern nur noch um Faktoren zwischen 15 und 25 geändert [11].

Dasselbe findet man bei den im Handel befindlichen polymeren Methylsiloxanen. Abb. 11 zeigt zwei Öle mit einem durchschnittlichen Molekular-

gewicht von 8800 und 30500, deren Viskositäten um eine Zehnerpotenz unterscheiden.

Die Druckkoeffizienten beider Öle sind gleich, durch 2000 Atm bewirkte Viskositätsänderung bei dem Faktor 15. — Die hochmolekularen Substanzen geben so die Möglichkeit, nach Wahl Öle verschiedener Viskosität aber gleichen Viskositäts-Druckhaltens herzustellen, was für die systematische Untersuchung von Schmierungsproblemen von großem Interesse sein kann.

V. Untersuchungen an V.I.-Verbessernern

Im Hinblick auf die weitgehende technische Anwendung ist es schließlich noch von Interesse, Einfluß der verschiedenen Zusatzstoffe (Additive) besonders der modernen hochmolekularen V.I.-V.

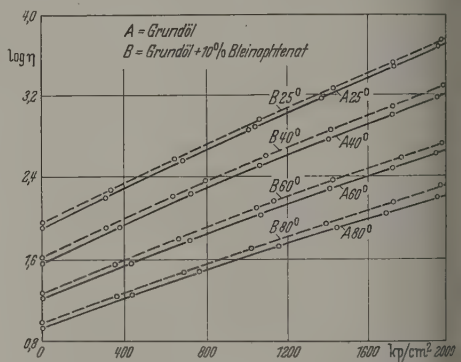


Abb. 12. Das Viskositäts-Druckverhalten eines neutralen Grundöls und ohne Zusatz von 10 Gew.-% Bleinaphtenat

besserer (V.I. = Viskositätsindex) auf das Viskositäts-Druckverhalten von Mineralölen zu prüfen.

a) *Premium und HD-Zusätze.* Schon in früheren Untersuchungen wurde gefunden, daß die wegen ihrer „Detergent-Eigenschaften“ verwandten Zusätze (H. Öle) das Viskositäts-Druckverhalten der Mineralöle kaum beeinflussen. Die Isothermen des reinen Mineralöles im Viskositäts-Druckdiagramm werden durch den Zusatz nur geringfügig parallel verschoben (z. B. Abb. 8 Zitat 7).

Das gleiche Ergebnis erhalten wir auch bei Zugabe von Bleinaphtenat, das technisch in immer stärkerem Ausmaß eingesetzt wird. In Abb. 12 ist das Viskositäts-Druckverhalten eines Markenöls mit und ohne Zusatz von 10 Gew.-% Bleinaphtenat dargestellt. Nach der *n-d-M.*-Bestimmung [12] enthielt das Grundöl verwandte Markenöl:

8,3% C_A (Kohlenstoff in aromatischer Bindung), 29,0% C_N (Kohlenstoff in naphthenischer Bindung), 62,7% C_P (Kohlenstoff in paraffinischer Bindung). Das mittlere Molekulargewicht liegt bei 406. Die Viskositäts-Druckkoeffizient wird auch durch die relativ hohe Konzentration des Zusatzes nicht geändert.

b) *V.I.-Verbesserer.* In der Praxis werden bekanntlich drei verschiedene Typen von V.I.-Verbesserern: Polyisobutene, Polymethacrylate und Polyal kylstyrole verwandt [13]. Bei dem durchschnittlich hohen Molekulargewicht dieser Substanzen ist wohl eher ein Einfluß auf das Viskositäts-Druckverhalten der Mineralöle zu erwarten, allerdings sind

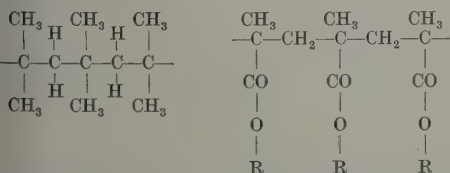
Verhältnisse auch unübersichtlicher als bei den anderen von Zusatzstoffen.

Die V.I.-verbessernde Wirkung wird im allgemeinen hauptsächlich mit strukturellen Änderungen des Öles und des Zusatzes in Zusammenhang gebracht. E. H. AMER weist darauf hin, daß in höherviskosen Mineralölen Assoziationskomplexe von Molekülen vorhanden sind, die eventuell durch diese Zusätze aufgelöst werden könnten. H. C. EVANS und D. W. LONG [14] diskutieren die Möglichkeit, daß kolloidale Lösungen mit zwei Phasen entstehen könnten, in denen das Mineralöl und der Zusatzstoff in verschiedenen Verhältnissen miteinander dispergiert sind. Die Bildung dieser Phasen hängt vom Lösungsvermögen des Mineralöles ab. Bei höheren Temperaturen verbinden sie immer mehr, wodurch eine relative Erhöhung der Viskosität und damit eine Abflachung des Viskositäts-Temperaturverlaufes zustande kommt.

Bei Zugabe einer dritten Substanz, die möglichst funktionelle Gruppen enthalten soll, wird die Löslichkeit ebenfalls geändert. So kann durch Zugabe von Butyl- oder Dibutoxyäthylphthalat als dritte Komponente der Viskositätsindex eines legierten Öles weiterhin vergrößert werden [15].

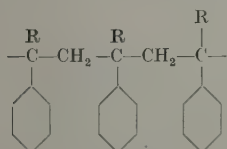
BONDI, KOCH u. a. [16] gehen davon aus, daß bei Lösung der hochpolymeren V.I.-Verbesserer im Öl die langkettigen Moleküle wenigstens bei tiefen Temperaturen in einer stark geknäulten Form vorliegen werden, für die im Grenzfall sogar das Einsteinsche Gesetz gelten könnte. — Bei Erhöhung der Temperatur tritt eine Entknäulung und damit eine Vergrößerung der wirksamen Molekülausdehnung ein, was zu einer Erhöhung der Viskosität bei hohen Temperaturen und damit zu einer Abflachung des Viskositäts-Temperaturverlaufes führt. Die Abhängigkeit der V.I.-verbessernden Wirkung vom Grundöl und die Beeinflussung durch einen zusätzlich zugegebenen, dritten Polymertyp erklärt sich auch hier aus der Änderung der Löslichkeit, da in einem schlechten Lösungsmittel die Knäulung stärker ist als in einem guten Lösungsmittel.

Um die Beeinflussung des Viskositäts-Druckverhaltens durch die drei genannten Typen von V.I.-Verbesserern:



Poly-Isobuten

Poly-Methacrylat



Polyalkylstyrol

untersuchen, wurden jeweils 10 bis 15 Gew.-% des Additivs in demselben Grundöl gelöst, in dem auch der Einfluß des Bleinaphthenats geprüft worden ist.

In Abb. 13 und Tabelle 6 sind die Meßergebnisse an Polyisobuten (mittleres Molekulargewicht 30000) und Polymethacrylat (etwa gleiches Molekulargewicht aber kürzere Kettenlänge) zusammengestellt. Die Viskosität bei 20° C und Atmosphärendruck ist bei Polymethacrylat um den Faktor 2,5, bei Polyisobutenzusatz sogar um den Faktor 50 gegenüber dem

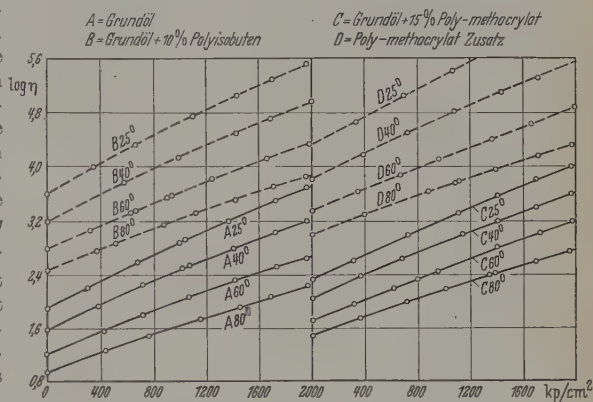


Abb. 13. Der Einfluß von V.I.-Verbesserern auf das Viskositäts-Druckverhalten: Polyisobutan und Polymethacrylat

Grundöl vergrößert. Die Druckabhängigkeit der Viskosität ist in beiden Fällen nicht oder nur unwesentlich größer als bei dem Grundöl. Selbst bei dem reinen Polymethacrylatzusatz, der trotz einer schwachen

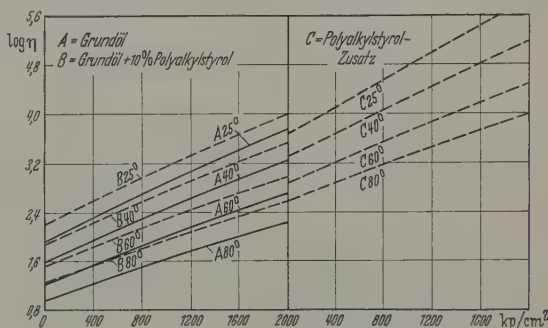


Abb. 14. Der Einfluß von Polyalkylstyrol

Strukturviskosität ohne weitere Verdünnung im Anlieferungszustand vermessen wurde, findet man relativ niedrige Viskositäts-Druckkoeffizienten.

In Abb. 14 ist der Einfluß eines Polyalkylstyrol-Zusatzes, der wegen der eingebauten Ringgruppen von Interesse ist, dargestellt. Auch hier wird durch den Zusatz der Absolutwert der Viskosität vergrößert, der Druckkoeffizient der Viskosität aber kaum geändert.

Um schließlich noch zwei Extremfälle zu untersuchen, wurde ein auf Aminbasis aufgebautes, meist bei säurebehandelten Ölen verwandtes Additiv in seinem Einfluß auf das Viskositäts-Druckverhalten untersucht. Als alkalische Reserve wirkt dieser Zusatz auch der Alterung der Öle entgegen. Während der reine Aminzusatz einen sehr großen Druckkoeffizienten α , eine große Aktivierungsenergie und dementsprechend eine starke Viskositäts-Temperaturabhängigkeit aufweist, ist die Beeinflussung des Grundöles

Tabelle 6. Das Viskositäts-Druckverhalten von Ölen
A. Der Einfluß von V.I.-Verbesserern. B. Siliconöle

	°C	$\eta_{p=0}$ [cP]	$(\eta_{25}/\eta_{25})_{p=0}$	η_{2500}/η_0	$\alpha \cdot 10^2$ [atm ⁻¹]	E [kcal/Mol]	$\frac{\alpha}{E} \cdot 10^4$	
Grundöl	25	80,2	9,40	65,5	2,08	10,13	2,05	1
	80	8,54		19,5	1,49	7,20	2,07	
Grundöl + 10% Polyisobuten	25	3790	13,56	95,1	2,28	11,68	1,96	1
	80	279,5		26,9	1,65	8,25	2,00	
Grundöl + 15% Poly-Methacrylat	25	210,6	7,22	52,4	2,00	8,65	2,32	1
	80	29,2		19,5	1,49	6,42	2,32	
Poly-Methacrylat Zusatz	25	22600	24,90	88,3	2,24	12,90	1,73	1
	80	908		24,1	1,59	9,41	1,68	
Grundöl + 10% Poly-Alkylstyrol	25	154	9,04	61,1	2,06	10,13	2,03	1
	80	17,0		21,6	1,54	6,98	2,21	
Poly-Alkylstyrol Zusatz	25	4595	12,60	165	2,55	11,80	2,16	1
	80	365		28,0	1,67	9,08	1,84	
Grundöl + 10% Amin	25	90,2	9,75	73,2	2,15	10,97	1,97	9
	80	9,25		22,3	1,55	7,35	2,11	
Amin Zusatz	25	546	23,90	541	3,14	15,06	2,09	4
	80	22,8		57,3	2,03	9,64	2,10	
Grundöl + 15% o-Butylsilikat	25	34,9	6,33	36,2	1,80	8,22	2,19	12
	80	5,51		13,9	1,32	5,70	2,31	
o-Butylsilikat Zusatz	25	1,85	2,22	5,69	0,87	3,21	2,72	a.
	80	0,832		4,56	0,76	2,82	2,70	
Siliconöl B 100 M 8800	25	128	2,60	16,8	1,37	3,62	3,78	a.
	80	49,3		11,4	1,22	3,60	3,35	
Siliconöl B 1000 M 30500	25	1375	2,56	13,7	1,31	3,64	3,60	a.
	80	536,5		10,5	1,17	3,46	3,39	

durch Zugabe von 10 Gew.-% dieses Additivs wieder nur gering. — Der Druckkoeffizient α liegt sogar noch unter dem Wert des 10%igen Polyisobuten-Öl-

ähnlicher Weise aus der Löslichkeit erklären wie Beeinflussung des η - T -Verhaltens. Man könnte folgende Fälle unterscheiden:

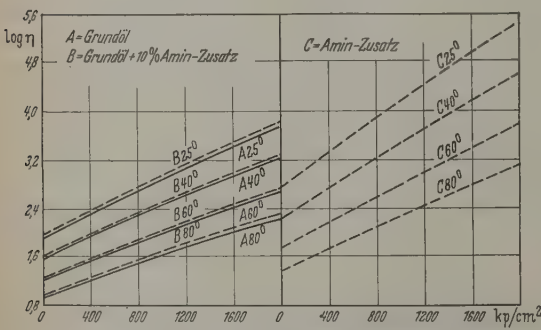


Abb. 15. Der Einfluß eines Aminzusatzes

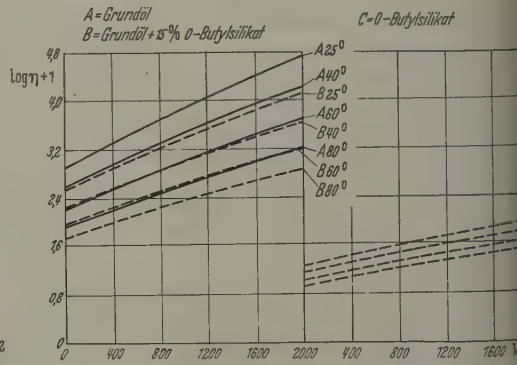


Abb. 16. Der Einfluß von o-Butyl-Silikat

gemisches. Für das Viskositäts-Druckverhalten ist besonders die Komponente mit dem kleineren Druckkoeffizienten maßgebend (Abb. 15).

Als anderer Extremfall wurde der Einfluß von 15 Gew.-% o-Butylsilikat untersucht, da wir wußten, daß dieses synthetisch hergestellte Produkt extrem kleine Viskositäten und sehr geringe Viskositäts-Druckkoeffizienten besitzt. Tatsächlich werden hier nun zum erstenmal von den bisher untersuchten Fällen der *Absolutwert* der Viskosität, die Aktivierungsenergie und der Druckkoeffizient der Viskosität stark vermindert (Abb. 16).

Bei einem regulären V.I.-Verbesserer würde sich nach BONDI die Beeinflussung des η - p -Verhaltens in

a) Tritt keine Änderung der Löslichkeit mit Druck auf, so hätte das Gemisch denselben Viskositäts-Druckkoeffizienten wie das reine Lösungsmittel (Grundöl).

b) Erhöht sich die Löslichkeit mit wachsendem Druck, so hätte das Gemisch eine größere Viskositäts-Druckabhängigkeit als das Grundöl.

c) Verringert sich die Löslichkeit mit wachsendem Druck, so würde schließlich das Gemisch eine kleinere Viskositäts-Druckabhängigkeit besitzen als das Grundöl.

Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, wird Viskositäts-Druckkoeffizient nun durch die norm. V.I.-Verbesserer nicht oder nur sehr unwesentlich

erhöht, obwohl im Prinzip eine Änderung der Viskosität mit dem Druck in ähnlicher Weise wie bei der Temperatur erwartet werden könnte.

Wie in Spalte 3, 6 und 8 der Tabelle 6 aufgeführten Werte von η_{25}/η_{80} und E lassen erkennen, daß die Erhöhung des Viskositätsindex V.I. (die sog. „Abflachung der Viskositäts-Temperaturkurve“) nicht bedeutet, daß das Verhältnis η_{25}/η_{80} oder die Aktivierungsenergie E erniedrigt werden. Die Werte werden durch die V.I.-verbessernden Zusätze vielmehr erhöht. Die Wirkung dieser Additivs beruht nach der hier dargelegten Auffassung lediglich darin, daß durch die eingebrachten Makromoleküle und ihre teilweise Knäulung bei höherer Temperatur die Viskosität bei verschiedenen Temperaturen in verschieden starkem Maße erhöht wird.

Die Verkleinerung des Absolutwertes der Viskosität durch Zusatz von o-Butylsilikat (Abb. 16) zeigt schon, daß hier ein anderer Mechanismus vorliegt. Er beruht auf der bekannten Erscheinung, daß bei Zumischen einer Komponente mit kleinem η und α das Viskositäts-Druckverhalten von dieser Komponente stark mitbestimmt wird.

Betrachtet man abschließend noch das Verhältnis α/E (d.h. die relative Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Druck), so ersieht man aus den Werten 5 und 7 der Tabelle 6, daß α/E durch die Zugabe des Additivs nur relativ wenig (max. um 10 bis 15%) geändert wird, und daß trotz starker Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten α das Verhältnis α/E wieder nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Dies kann dazu verwandt werden, das Viskositäts-Druckverhalten in seiner Abhängigkeit von der Temperatur im voraus auf Grund bekannter E -Werte abzuschätzen.

Zusammenfassung

Das Viskositäts-Druckverhalten von Chlorparaffinen, von Cyclohexylmalonsäure-Di-Estern, von polymeren Methylsiloxanen und der Einfluß V.I.-verbessernder Zusätze auf ein Grundöl bekannter Zusammensetzung wird bei vier Temperaturen im Bereich von 1 bis 2000 Atm bestimmt. Das bereits früher verwendete Hochdruckviskosimeter wurde durch Entwicklung eines neuen Thyatron-Registriergerätes verbessert.

Bei den Chlorparaffinen (geradkettige Kohlenwasserstoffe mit 14 C-Atomen und 0 bis 12 Cl-Atomen) decken die Viskositäts-Druckkoeffizienten den gesamten Bereich von den niedermolekularen Substanzen ($\alpha = 0,3 \cdot 10^{-3}$ bis $1,8 \cdot 10^{-3}$) bis zu den Ölen mit höchster Viskositäts-Druckabhängigkeit ($\alpha = 1,7 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$, entsprechend einem Quotienten η_{2000}/η_1 weit über 1000). — Parallel zu dem mit zunehmendem Chlorgehalt stark ansteigenden Druckkoeffizienten α ändert sich die aus der Temperaturabhängigkeit bei Atmosphärendruck berechnete Aktivierungsenergie E . Die sehr störende Temperaturabhängigkeit α tritt im Quotienten α/E praktisch nicht mehr auf. — Eine andere Verteilung der Chloratome auf die Moleküle macht sich — wie an Gemischen nachgeprüft wird — sehr stark im Absolutwert der Viskosität und in der Aktivierungsenergie bemerkbar.

Bei den Cyclohexylmalonsäure-Estern ist die Viskositäts-Druckabhängigkeit von der Butylgruppe konstant. Trotz des relativ komplizierten Moleküls

wird α in gewohnter Weise bei Verzweigungen in der Restgruppe erhöht, bei Austausch der Cyclohexyl- durch die Cyclopentyl-Gruppe verringert. — Bei den höheren geradkettigen Restgruppen ist α/E auch hier wieder fast unabhängig von der Temperatur.

Zwei polymere Methylsiloxane mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 8800 und 30500 weisen vollkommen gleiches Viskositäts-Druckverhalten auf, obwohl sich ihre Normalviskositäten um eine Zehnerpotenz unterscheiden. Nach neueren Auffassungen wird dieses Verhalten dadurch verursacht, daß sich große langkettige Moleküle beim viskosen Fluß nicht mehr als Ganzes sondern unter ständiger Veränderung der Molekülform in fast unabhängigen Teilbewegungen einzelner Segmente verlagern. Die Viskosität der Methylsiloxane ist bei 2000 Atm nur noch um den Faktor 15 größer als bei Atmosphärendruck.

Durch Zusätze von Bleinaphthenat sowie von drei Typen V.I.-Verbesserern wird das Viskositäts-Druckverhalten praktisch nicht geändert, obwohl bei einer Änderung der Löslichkeit und des Knäulungsgrades des eingebrachten Macromoleküls mit dem Druck eine Beeinflussung von α erwartet werden könnte. Anders wirkt dagegen die Zugabe einer niedermolekularen Substanz mit kleinem α und η (o-Butylsilikat). Da die Komponente mit kleinem α die Eigenschaft der Mischung stark mitbestimmt, ist hier durch Zumischen eine Verkleinerung von α möglich. — Die verschwindende Temperaturabhängigkeit des Quotienten α/E gibt auch in diesen Fällen die Möglichkeit, bei bekannten E -Werten das Viskositäts-Druckverhalten in seiner Abhängigkeit von der Temperatur im voraus abzuschätzen.

Abschließend möchte ich auch an dieser Stelle dem „Fonds der Chemie“, Düsseldorf, sowie Herrn Professor Dr. O. BAYER, Leverkusen, für die großzügige Unterstützung der Arbeiten auf Hochdruckgebiet danken. Dem Direktor des Institutes für Erdölforschung Hannover, Herrn Professor Dr. Gg. R. SCHULTZE bin ich für sein starkes förderndes Interesse ebenfalls zu großem Dank verpflichtet.

Literatur: [1] KUSS, E.: Z. angew. Phys. 7, 372 (1955). — [2] GUZMAN, J. DE: Soc. esp. Física y Química 11, 353 (1913). — WARD, A. G.: Trans. Faraday Soc. 33, 88 (1937). — ANDRADE, E. N. DA C.: Phil. Mag. 17, 497, 698 (1934). — EYRING, H.: J. Chem. Phys. 4, 283 (1936); 5, 726, 896 (1937). — FRENKEL, J.: Kinetic theory of liquids, p. 193. Oxford: Clarendon Press 1947. — [3] ROST, U.: Kolloid-Z. 142, 132 (1955). — [4] KUSS, E.: Naturwiss. 33, 312 (1946) u. Zit. [1]. — [5] BRIDGMAN, P. W.: Proc. Amer. Acad. Sci. 61, 57 (1926). — BRADBURY, D., MN. MARK and R. V. KLEINSCHMIDT: Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. 73, 667 (1951). — [6] ASINGER, FR.: Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, S. 269. Berlin: Akademie-Verlag 1956. — [7] KUSS, E.: Erdöl u. Kohle 6, 266 (1953). — [8] PAPPAS, G.: Diss. T. H. Hannover Febr. 1958. — [9] GEE, G.: Proc. Chem. Soc. No. 4, 111 (1957). — KAUFMANN, W., and H. EYRING: J. Amer. Chem. Soc. 62, 3113 (1940). — BONDI, A.: Ann. N. Y. Acad. Sci. II 53, 805 (1951). — Phys. Chem. of lubricating oils. New York: Reinhold 1951. — [10] ZORN, H.: Erdöl u. Kohle 8, 414 (1955). — [11] KUSS, E., and Gg. R. SCHULTZE: Proc. IVth World Petroleum Congr., 5 Sect. V/A 5 101, 1955/56. — [12] BOELHOUWER, C., and H. J. WATERMAN: J. Inst. Petrol. 40, 116 (1954). — WATERMAN, H. J.: Fuel 33, 1 (1954). — [13] KADMER, E. H.: Über die Wirkstoffe in legierten Motorölen. Augsburg: H. Ziolkowsky 1957. — [14] EVANS, H. C. and D. W. YOUNG: Industr. Engng. Chem. 34, 461 (1942); 39, 1676 (1947). — [15] EVANS, H. C., u. D. W. YOUNG: U.S. Patent 2411150 (Nov. 1946); 2492789 (Dez. 1949). — [16] KOCH, E.: Erdöl u. Kohle 8, 793 (1955). — BONDI, A.: Zit [9].

Prof. Dr. E. KUSS, Hannover, Rühmkorfstraße 8

Berichtigung zur Arbeit:

Über das Auflösungsvermögen von Szintillationsvervielfachern und dessen Beeinflussung durch verschiedene Parameter*

Von P. GÖRLICH, A. KROHS, H.-J. POHL, R. REICHEL und L. SCHMIDT

Freundlicherweise wies uns Herr Dr. F. BERNHARD, Kernphysikalisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, darauf hin, daß beim Kopieren der Abb. 1 durch Verschiebung der Abszisse um 75 keV statt der Ordinate um 5,7 V ein bedauerlicher Fehler entstanden ist.

* Z. angew. Phys. 10, 303 (1958).

Für die Eichung wurden folgende γ -Linien verwendet:

133 keV (Hf^{181}), 159 keV ($\text{Te}^{123\text{m}}$), 279 keV (Hg^{201}),
364 keV (J^{131}), 481 keV (Hf^{181}), 661 keV ($\text{Cs}^{137}/\text{Ba}$),
750 keV (Nb^{95}), 885 keV (Ag^{110}), 1119 keV (Zn^{65}).

Buchbesprechungen

Raoult, G.: *Les ondes centimétriques*. Paris: Masson & Cie. 1958. 420 S. u. 330 Abb. Fr. 7300.—

Die meisten Bücher über cm-Wellen sind von Hochfrequenztechnikern geschrieben und der Physiker hat Hemmungen, wenn gleich zu Beginn dem Hochfrequenztechniker in Fleisch und Blut übergegangene Dinge, wie die in Hohlleitern möglichen Wellen ohne eingehende physikalische Begründung gebracht werden. Dieses Buch ist nun ab ovo physikalisch gedacht. Das 1. Kapitel bringt einen Überblick über den Stoff, im 2. wird gezeigt, wie die Hohlleiterwellen durch Überlagerung von Feldern einfallender und reflektierter Wellen entstehen. Zeichnungen der Kraftlinien veranschaulichen die verschiedenen Wellenformen. Klugerweise ist in diesem Abschnitt noch nicht mit der komplexen Exponentialfunktion gerechnet. Diese wird erst im 3. Kapitel, der allgemeinen Leitungstheorie, eingeführt. Das 4. bis 6. Kapitel behandeln verlustfreie und verlustbehaftete Leitungen jeder Art mit Sonden, Hindernissen, Bogen, Verzweigungen und Querschnittsänderungen. In den Kapiteln 7 bis 9 werden die Meßmethoden, in 10 die Generatoren, 11 die Detektoren, in Kapitel 12 und 13 die Antennen und Spiegel behandelt. Besonders erfreulich ist, daß auch ein Kapitel (14) der Radioastronomie gewidmet ist. Ein Anhang bringt rechtechnische Einzelheiten, sowie eine Erklärung der Maßsysteme.

Das Buch zeichnet sich durch die klassische Klarheit französischer Textbücher aus, es setzt nicht mehr als die Kenntnis der Maxwellschen Gleichungen voraus, alles andere ist mit logischem Zwang entwickelt, es eignet sich also ganz hervorragend zur Einführung, ist aber auch dem Fachmann ein wertvoller Begleiter.

G. Joos

Weise, H.: *Die kinematographische Kamera*. Die wissenschaftliche und angewandte Photographie. Hrsg. von K. MICHEL. Bd. III. Wien: Springer 1955. 472 S. u. 521 Abb. Geb. DM 79.80.

Im Rahmen der Fortsetzung des Handbuchs der wissenschaftlichen und angewandten Photographie erscheint hier erstmals ein Band über die Technik der kinematographischen Kamera. Für die systematische Behandlung dieses Gebiets bestand bei der zunehmenden Bedeutung und Verbreitung von Kinekameras ein dringendes Bedürfnis. Neben physiologischen und optischen Grundlagen stehen vor allem feinmechanische Fragen (Antrieb, Filmschaltwerk, Verschlüsse, Regelwerk) im Vordergrund. Auch Licht- und Magnet-Tonaufzeichnung sowie die Fernsehkamera werden erläutert. Gesonderte Ausführungen über Laufbildprojektoren, die hinsichtlich ihrer mechanischen Konstruktionsmerkmale natürlich den Aufnahmegeräten weitgehend gleichen, sind einem anderen Band dieser Reihe vorbehalten. Zahlreiche Abbildungen erhöhen die Anschaulichkeit des reichhaltigen Buches. Offensichtlich verfolgte der Verfasser das Ziel, an Hand der ausführlichen Beschreibung bisher bekannter Geräte soweit in alle einschlägigen Probleme einzuführen, daß die Erkenntnis der Anwendungsmöglichkeit dieser Geräte und ihre kritische

Bewertung dem Leser überlassen werden kann. Die 14 jährige eigene Erfahrung des Verfassers kommt der Art des Buches und der Exaktheit der Darstellung sehr zustute.

W. WAIDELICH

Handbuch der Physik, Bd. XXVI: Licht und Materie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. VII, 965 S. 754 Abb. DM 168.—

Der Band Licht und Materie II enthält die Abschnitte Lumineszenz von G.F.J. GARLICK (128 S.), Wärmestrahlung fester Körper von G.A.W. RUTGERS (42 S.), Raman-Effekt von SAN-ICHIRO MIZUSHIMA (63 S.), Infrarot-Spektroskopie von J. LECOMTE (693 S.). Wie man sieht, ist der Umfang einzelner Artikel sehr verschieden, obwohl z.B. der Stoffumfang von Lumineszenz und Infrarotspektroskopie derselbe sein dürfte. Die Konzentration der Lumineszenz kann aber, zumal aus der Feder eines so vorzüglichen Fachmannes wie GARLICK durchaus als Gewinn angesehen werden. Natürlich dient das Bändermodell als Leitfaden, im allgemeinen sind aber die Tatsachen in den Vordergrund gerückt. Für den mit dem Gebiet weniger Vertrauten mag es etwas störend, daß dazwischenhinein auch Fragen behandelt werden, die den einzelnen Moleküle Träger der Lumineszenz sind, z.B. der Polarisation. Die Temperaturstrahlung ist in sehr prägnanter Weise dargestellt. Den Physiker von heute mag es zurückhaltung erstaunen, welche bei der internationalen Festsetzung der Strahlungskonstanten gegenüber den atomistischen Werten noch geübt wird. Obwohl diese genauen Werte geben, wird doch der beste strahlungsmäßig ermittelte Wert von c_0 international angenommen.

Der Raman-Effekt ist mit Rücksicht auf zahlreiche wertvolle der Chemie kommende Leser mit bescheidenem mathematischen Aufwand ganz ausgezeichnet dargestellt. Es wird von physikalischen Sinn der Änderung der Polarisierbarkeit Moleküle durch innere Schwingungen ausgegangen, die Grenzen dieses Modells und die wellenmechanische Verbesserung aufgezeigt. Bei dem geringen Umfang konnte auf experimentelle Anordnungen nur wenig eingegangen werden.

Im Gegensatz dazu ist die Infrarot-Spektroskopie sowohl hinsichtlich der experimentellen Methoden als der Diskussion der Ergebnisse erschöpfend behandelt. Es ist bewundernswert, wie ungeheures physikalisch-chemisches Material hier verarbeitet ist.

Dieser ausgezeichnete Band bringt einem aber auch zu Bewußtsein, daß ein modernes Handbuch der Physik wohl auch über eine Aneinanderreihung von Monographien darstellt und daß die Querverbindungen fehlen müssen, einfach deshalb, weil es keinen Menschen gibt, der die gesamte Physik überblickt. So kommt im Raman-Effekt bereits das Inversionsspektrum des NH_3 vor, das im Infrarotartikel wellenmechanisch wiederkehrt, aber ohne einen Hinweis auf die cm-Wellen-Spektroskopie und ohne, daß im Ramananteil auf den Infrarot verwiesen würde. Der Bericht ist sich aber bewußt, daß solche Wünsche unerfüllbar sind, es sei denn in Gestalt eines sehr ausführlichen Generalregisters nach Vorliegen des Gesamtwerks.

G. Joos

Verzeichnis der Originalarbeiten und der zusammenfassenden Berichte geordnet nach Sachgebieten

1. Mechanik

1.1. Akustik und Ultraschall

ERIM, G.: Erfahrungen bei der Entwicklung eines Vocoders und Messungen der mit ihm erhaltenen Verständlichkeit. 3

SHASARATHY, S., and M. PANCHOLY: Ultrasonic Velocity and Absorption Coefficient in a Chemically Reactive medium. 193

SHASARATHY, S., and M. PANCHOLY: Studies in Ultrasonic Propagation in Mixtures of Ethyl Alcohol and Water. 453

1.2. Vakuumtechnik

ETZER, G.: Über die elektrische Aufzehrung von Gasen im Druckbereich des Hochvakuaums. 207

1.3. Plastizität und Viskosität

TE, K., K. H. HELLWEGE und W. KNAPPE: Diffusion über Grenzflächen im System Weichmacher-Polyvinylchlorid. 62

ts, E.: Hochdruckuntersuchungen IV: Das Viskositäts-Druckverhalten hochmolekularer Substanzen. 566

DER, G.: Mechanische Arbeit bei plastischen Vorgängen. 40

2. Wärme

SELMEYER, F., und H. RIEDEL: Ein Haarhygrometer hoher Empfindlichkeit. 460

GE, K. H., und W. FRITZ: Eine neue Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen. 470

ALBERG, R.: Zur Theorie der thermoelektrischen Kühlung. 361

ALBERG, R.: Zur Theorie der reversiblen elektrischen Heizung. 467

ER, H.: Heißleiter-Widerstandsthermometer in Injektionsnadelform zur Messung sehr kleiner Temperatur-Differenzen im menschlichen Körper. 379

MER, J.: Die Sublimationsdrucke der Systeme $\text{NaCl} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 517

GENBRETH, H.: Über die schwarze Temperatur der Tauchstrahler beim Goldpunkt. 521

UTHER, H.: Kondensation von Quecksilberdämpfen an gekühlten Flächen. 272

3. Elektrizität und Magnetismus

3.1. Meß- und Verstärkertechnik

INNER, G.: Eine Kompensationsmethode zur Messung sehr kleiner Ströme nach dem Influenzierungsverfahren. 98

ZKY, H.-G.: Aufbau und Anwendung eines Frequenznormals für Mikrowellenspektrometer. 297

ZKY, H.-G.: 100 kHz Rechteckmodulator und Empfänger für Stark-Effekt-Mikrowellenspektrometer. 489

NKELMANN, H.: Ein Verfahren zur elektrodenlosen Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten. 500

PP, H.-J., u. W. PETZOLD: Zur Linearisierung des Multipliers bei großen Anodenströmen. 34

LLER-WARMUTH, W.: Stabilisierte Hochspannungsgeneratoren nach dem Impuls-Verfahren. 122

LLER-WARMUTH, W.: Spannungs- und Stromstabilisierung mit Leistungstransistoren. 497

HL, H. G.: Über die Meßgrenze des Photozellenkompensators. 125

FLUMBOHM, H.: Ein rauscharmer ballistischer Vorverstärker für Ionisationskammern und Zählrohre. 551

OLF, H. CHR.: Der Molekularverstärker. 480

FN, E.: Fundamentale Bestimmung der Fehler von Spannungswandlern durch ein Summiervorgehen über Zwischenwandler. 511

3.2. Elektrostatik

NEUBERT, U.: Die physikalischen Prinzipien, die zu neuen elektrostatistischen Maschinen hoher Leistung führen. 100

3.3. Spannungsquellen

SCHAAFFS, W.: Messung von Voltaspannungen mit Hilfe der Methode des rotierenden Ankers. 424

SCHAAFFS, W.: Messung von Voltaspannungen nach einer akustischen Methode. 455

SCHAAFFS, W., u. H. WOELK: Voltaspannungsmessungen an Kadmiumpulver. 456

SCHAAFFS, W.: Die Voltaspannung an Metalloberflächen bei Oxydation und bei Adsorption. 503

3.4. Dielektrische und magnetische Eigenschaften der Stoffe

GANZHORN, K.: Berechnung der Rechteck-Hystereseschleife von Ferriten. 169

HERSPING, A., u. K. BLANK: Beitrag zur phänomenologischen Theorie der dielektrischen Nachwirkung bei keramischen Dielektrika. 371

KIENLIN, A. v.: Magnetische Werkstoffe mit Perminvareffekt. Teil III. Der Zusammenhang zwischen überstöchiometrischem Sauerstoffgehalt und Perminvareffekt bei kobalthaltigen Ferriten. 167

KIENLIN, A. v.: Magnetische Werkstoffe mit Perminvareffekt. Teil IV. Perminvar- und Magnetfeldtemperierungseffekt im Zusammenhang mit der bei Ferriten auftretenden Nachwirkung durch Elektronendiffusion. 562

KORNETZKI, M.: Die Hystereseverluste von Ferriten mit anomaler Magnetisierungsschleife. 368

LANGE, H., u. R. KOHLHAAS: Über die Konstruktion von Laboratoriumsmagneten. 461

LÖB, E.: Die dielektrischen Eigenschaften von Quarzsanden bei hohen und höchsten Frequenzen. 178

MAGER, A., u. R. BRENNER: Stabiles Schweben von leitenden Körpern im magnetischen Wechselfeld von Paralleleitern. 36

MOLL, A.: Einige Eigenschaften dünner, im elektrischen Felde aufgedampfter Einkristallschichten aus Barium-Strontiumtitanat. 410

MÜSER, H. E.: Ferroelektrische Hysteresen- und Nachwirkungserscheinungen an Seignettesalz. 249

STIELER, W.: Ein X-Band-Spektrometer zum Nachweis paramagnetischer Resonanzen. 89

YAMAGUCHI, S.: Magnetische Analyse mit Elektronenstrahlen. 138

3.5. Elektrizitätsleitung in festen Körpern, Halbleiter

BENEKING, H.: Zum Gleich- und Wechselstromverhalten von Punktkontakt-Dioden. 216

GERETH, R., u. H. A. MÜSER: Eine Prüfapparatur für Photohalbleiter. 419

HOFFMANN, A.: Zur Wirkungsweise des n-p-n-Phototransistors. 416

HOFMEISTER, E., u. E. GROSCHWITZ: Der Einfluß der geometrischen und physikalischen Verhältnisse an der Spitze von Germaniumdioden auf die Kennlinie. 109

PRÖPSTL, G., u. G. ZIELASEK: Sb-Verteilung in abgeschreckten Ge/Sb-Vorlegierungen. 201

SPENKE, E.: Das induktive Verhalten von p-n-Gleichrichtern bei starken Durchlaßbelastungen. 65

3.6. Elektrizitätsleitung in Gasen

BIRKHOFF, G.: Messung der elektrischen Vorgänge innerhalb einer Hochfrequenz-Ringentladung. 204

FORST, G.: Energieverteilung der Wasserstoff-Ionen aus einer Hochfrequenz-Ionenquelle. 546

MAGUN, S., u. S. WOERNER: Beobachtungen an Hochspannungsfunken. 41

- NÖSKE, H.: Untersuchungen an kurzen Wechselstrom-Lichtbögen in Luft. Teil I. 327
 NÖSKE, H.: Untersuchung an kurzen Wechselstrom-Lichtbögen in Luft. Teil II. 382
 ZIEGLER, A.: Eine neue Methode zur Plasmaerzeugung für Ionenquellen. 185

3.7. Elektromagnetische Wellen

- BITTNER, G.: Über die Wellenausbreitung in einem Plasmakabel mit äußerem Magnetfeld. 117
 ECKART, G.: Über die Polarisationsdrehung elektrischer Wellen in inhomogenen isotropen Dielektrika unter besonderer Berücksichtigung der Troposphäre. 393
 LENZ, K.-L.: Leitungen mit ortsabhängiger Dämpfung zur reflexionsarmen Absorption elektromagnetischer Wellen. 17
 POTTET, R.: Absorption elektromagnetischer Zentimeterwellen in künstlich anisotropen Medien. 8
 SCHMITT, H.J., u. W. FUTTERMENGER: Mehrkreisige Resonanzabsorber für elektromagnetische Zentimeterwellen. 1
 SCHUMANN, W.O.: Über die Ausbreitung elektrischer Wellen längs einer dielektrisch begrenzten Plasmachicht mit einem longitudinalen Magnetfeld. 26
 SCHUMANN, W.O.: Über die Ausbreitung langer elektrischer Wellen in magnetisierten Plasmen und ihren Durchgang durch Plasmachichten. 428
 WALTHER, K.: Polarisations- und Winkelabhängigkeit des Reflexionsfaktors von Absorbern für elektromagnetische Zentimeterwellen. 285
 WIEKHORST, F.: Absorption elektromagnetischer Wellen mit Hilfe verlustbehafteter Resonanzschlitze. 173

4. Optik

4.1. Spektroskopie

- GENZEL, L., u. R. WEBER: Spektroskopie im fernen Ultrarot durch Interferenz-Modulation. 195
 KOCHER, H.: Altersbestimmung nach der Rubidium-Strontium-Methode bei Spektralanalyse mit einer Voltaluminiszenz-Lichtquelle. 150

4.2. Interferenzoptik

- BILLER, E.: Die Methode der Schichtverdopplung. 458
 GENZEL, L., u. R. WEBER: Zur Theorie der Interferenz-Modulation für Zweistrahl-Interferenzen. 127

4.3. Lumineszenz

- GERGELY, GY., u. I. HANGOS: Energieverluste von Kathodenstrahlen an Bänderfilmen der Leuchtschirme von Kathodenstrahlröhren. 225
 HAMMANN, J.-F.: Untersuchungen über die Quantenausbeute von Leuchtstoffen unter Berücksichtigung ihrer Anwendung bei Strahlungsmessungen im UV. 187
 RÜCKER, D.: Zur Elektrolumineszenz des Siliziumkarbids. 254
 WAGNER, W.-U.: Phasenkorrelation von Schalldruck und Sonolumineszenz. 445
 ZANKER, V., H. RAMMENSEE, u. T. HAIBACH: Relative Lumineszenz-Quantenausbeutemessungen an Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffen. 357

4.4. Physiologische Optik

- ARP, F.: Statistische Betrachtungen zu den Messungen über die Seheigenschaften des menschlichen Auges. 317
 BELOW, F., W. KROEBEL, u. H. SPRINGER: Untersuchungsergebnisse über die Erkennbarkeit kleiner Einzelheiten auf dem Fernsehbildschirm. 277
 KROEBEL, W., F. ARP, u. H. BAURMEISTER: Die Seheigenschaften des menschlichen Auges als Beitrag zum Problem der Gütebeurteilung von Projektions- und Fernsehbildern. 309

- KROEBEL, W., F. ARP, u. H. BAURMEISTER: Die Erkennbarkeit von Bilddetails bei Fernsehbildern. 320

4.5. Photographie

- BARTELS, H., u. R. BEUCHELT: Eine einfache kinematische Anordnung für die Aufnahme einiger hundert Bilder mit einer Bildfrequenz von 140000 sec^{-1} . 114
 FRIESER, H., u. E. KLEIN: Die Eigenschaften photographischer Schichten bei Elektronenbestrahlung. 337
 WAIDELICH, W.: Zusammenhang zwischen der Struktur Silberbromid-Körner und der Empfindlichkeit photographischer Emulsionen. 525

4.6. Röntgenstrahlen

- HERRMANN, K.-H.: Röntgenblitzuntersuchungen an Funkenstoßwellen in Gasen. 349
 HINK, W., u. W. PETZOLD: Interferenz von divergenten Röntgenstrahlen an dünnen planparallelen Schichten. 533
 HINK, W., u. W. PETZOLD: Röntgenstrahlinterferenzen an Aluminium-Aufdampf-Schichten. 553
 RÖHLER, R.: Zur Definition und Messung der Unschärfe des Röntgenbildes. 43
 TROST, A.: Röntgen-Interferenz-Messungen mit Proportionalzählrohr und Einkanal-Diskriminator. 404
 WILKENS, M.: Über den Einfluß asymmetrischer Verteilungsfunktionen bei Präzisionsgitterkonstantenmessungen.

4.7. Korpuskularoptik

- KINDER, E.: Die elektrostatische Aufladung des Photokathodenmaterials im Elektronenmikroskop. 95
 SCHWINK, CHR., u. H. MURRMANN: Feldüberlagerung zur Erhöhung der Empfindlichkeit der elektronenoptischen Schattenmethode. 376

5. Kernphysik

- BOCK, R., A. DOEHRING, J. JÄNECKE, O. KNECHT, L. KOESTER, H. MAIER-LEIBNITZ, CHR. SCHMELZER, u. U. SCHMIDT: Ein Festfrequenz-Zyklotron mit einem Dee. 49
 FÜNFER, E., M. KEILHACKER, u. G. LEHNER: Zum Mechanismus von Drahtexplosionen. 157
 GÖRLICH, P., A. KROHS, H.-J. POHL, R. REICHEL, u. U. SCHMIDT: Über das Auflösungsvermögen von Szintillationsvervielfachern und dessen Beeinflussung durch verschiedene Parameter. 303
 GÖRLICH, P., A. KROHS, H.-J. POHL, R. REICHEL, u. U. SCHMIDT: Berichtigung zur Arbeit: Über das Auflösungsvermögen von Szintillationsvervielfachern und dessen Beeinflussung durch verschiedene Parameter. 576
 HANLE, W., u. H. SCHNEIDER: Neuere Entwicklung des Szintillationszählers. 228
 KLOSE, G.: Einige Bemerkungen zum Protonenmagnetometer. 495
 LENZ, F.: Berechnung der Orts- und Winkelverteilung der Teilchenströme bei Vielfachstreuung. 31
 SUJAK, B.: Zur Frage der Messungen der Thermostimulation der Coelektronenemission von Exoelektronen mit Hilfe des offenen Spitzenzählers während der Abgabe von Kristallisationswasser. 531
 WUNDERER, P.: Bestimmung der Neutronenemission im Neutronenquelle. 537
 WUTZ, M.: Energie- und Leistungsfragen beim Linearbeschleuniger. 268
 ZIEGLER, B.: Ein Paarspektrometer zur Messung im 30 MeV-Bremsspektrum. 397

6. Verschiedenes

- BARNETZKY, F.: Über den Einfluß einer Förderungszone auf die Antibiotikaverteilung beim Diffusionstest. 264

Autorenverzeichnis

(A) bedeutet Originalarbeit. (Ber) zusammenfassender Bericht.

ap, F.	309 (A)	Hoffmann, A.	416 (A)	Pottel, R.	8 (A)
ap, F.	317 (A)	Hofmeister, E.	109 (A)	Pröpstl, G.	201 (A)
ap, F.	320 (A)	Jänecke, J.	49 (A)	Rammensee, H.	357 (A)
aselmeyer, F.	460 (A)	Keilhacker, M.	157 (A)	Reichel, R.	303 (A)
arnetzky, F.	264 (A)	Kienlin, A. v.	167 (A)	Reichel, R.	576 (A)
artels, H.	114 (A)	Kienlin, A. v.	562 (A)	Riedel, H.	460 (A)
aurmeister, H.	309 (A)	Kinder, E.	95 (A)	Rieder, G.	140 (A)
aurmeister, H.	320 (A)	Klein, E.	337 (Ber)	Röhler, R.	43 (A)
blow, F.	277 (A)	Klose, G.	495 (A)	Rücker, D.	254 (A)
bneking, H.	216 (A)	Knappe, W.	162 (A)	Schaaffs, W.	424 (A)
buchelt, R.	114 (A)	Knecht, O.	49 (A)	Schaaffs, W.	455 (A)
ller, E.	458 (A)	Kocher, H.	150 (A)	Schaaffs, W.	456 (A)
rkhoff, G.	204 (A)	Koester, L.	49 (A)	Schaaffs, W.	503 (A)
ttner, G.	117 (A)	Kohlhaas, R.	461 (A)	Schmelzer, Ch.	49 (A)
ank, K.	371 (A)	Kopp, H.-J.	34 (A)	Schmidt, L.	303 (A)
ock, R.	49 (A)	Kornetzki, M.	368 (A)	Schmidt, L.	576 (A)
ode, K. H.	470 (A)	Kroebel, W.	277 (A)	Schmitt, H. J.	1 (A)
renner, R.	36 (A)	Kroebel, W.	309 (A)	Schneider, H.	228 (Ber)
runner, G.	98 (A)	Kroebel, W.	320 (A)	Schumann, W. O.	26 (A)
ahlberg, R.	361 (A)	Krohm, G.	56 (A)	Schumann, W. O.	428 (A)
ahlberg, R.	467 (A)	Krohs, A.	303 (A)	Schlumbohm, H.	551 (A)
oehring, A.	49 (A)	Krohs, A.	576 (A)	Schmidt-Rohr, U.	49 (A)
ckart, G.	393 (A)	Kuss, E.	566 (A)	Schwink, Ch.	376 (A)
iber, H.	379 (A)	Lange, H.	461 (A)	Sommer, J.	517 (A)
itzky, H.-G.	297 (A)	Lehner, G.	157 (A)	Spenske, E.	65 (A)
itzky, H.-G.	489 (A)	Lenz, F.	31 (A)	Springer, H.	277 (A)
orst, G.	546 (A)	Lenz, K.-L.	17 (A)	Sujak, B.	531 (A)
rieser, H.	337 (Ber)	Löb, E.	178 (A)	Stieler, W.	89 (A)
ritz, W.	470 (A)	Mager, A.	36 (A)	Strotzer, G.	207 (A)
ünfer, E.	157 (A)	Magun, S.	41 (A)	Trost, A.	404 (A)
uttermenger, W.	1 (A)	Maier-Leibnitz, H.	49 (A)	Wagenbreth, H.	521 (A)
anzhorn, K.	169 (A)	Moll, A.	410 (A)	Wagner, W.-U.	445 (A)
enzel, L.	127 (A)	Müller-Warmuth, W.	122 (A)	Waidelich, W.	525 (A)
enzel, L.	195 (A)	Müller-Warmuth, W.	497 (A)	Walther, H.	272 (A)
ereth, R.	419 (A)	Müser, H. A.	419 (A)	Walther, K.	285 (A)
ergely, G.	225 (A)	Müser, H. E.	249 (A)	Weber, R.	127 (A)
örlich, P.	303 (A)	Murrmann, H.	376 (A)	Weber, R.	195 (A)
örlich, P.	576 (A)	Neubert, U.	100 (Ber)	Wiekhorst, F.	173 (A)
roschwitz, E.	109 (A)	Nöske, H.	327 (A)	Wilkens, M.	433 (A)
laibach, T.	357 (A)	Nöske, H.	382 (A)	Woelk, H.	456 (A)
lammann, J.-F.	187 (A)	Pancholy, M.	193 (A)	Woerner, S.	41 (A)
langos, I.	225 (A)	Pancholy, M.	453 (A)	Wolf, H. Chr.	480 (Ber)
lanie, W.	228 (Ber)	Parthasarathy, S.	193 (A)	Wunderer, P.	537 (A)
leine, K.	162 (A)	Parthasarathy, S.	453 (A)	Wutz, M.	268 (A)
ellwege, K. H.	162 (A)	Petzold, W.	34 (A)	Yamaguchi, S.	138 (A)
ferrmann, K. H.	349 (A)	Petzold, W.	135 (A)	Zanker, V.	357 (A)
fersping, A.	371 (A)	Petzold, W.	553 (A)	Ziegler, A.	185 (A)
ink, W.	135 (A)	Pohl, H. G.	125 (A)	Ziegler, B.	397 (A)
ink, W.	553 (A)	Pohl, H.-J.	303 (A)	Zielasek, G.	201 (A)
inkelmann, H.	500 (A)	Pohl, H.-J.	576 (A)	Zinn, E.	511 (A)

Verzeichnis der Buchbesprechungen

(Die Namen der Rezensenten sind in Klammern gesetzt)

- BAYET, M.: Physique electronique des gaz et des solides. (Joos.) S. 396
- BECKER, R.A.: International Series in Pure and Applied Physics. Introduction to Theoretical Mechanics. (Stefaniak.) S. 200
- BUCHHOLZ, H.: Elektrische und magnetische Potentialfelder. (Schumann.) S. 296
- DOETSCH, G.: Handbuch der Laplace-Transformationen. Bd. 3. (Eckart.) S. 156
- DUCKWORTH, H.E.: Mass Spectroscopy. (Ewald.) S. 347
- DUSCHKE, A., u. A. HOCHRAINER: Grundzüge der Tensorrechnung in analytischer Darstellung, III. Teil. (Fick.) S. 155
- EDER, F.H.: Moderne Meßmethoden der Physik. Teil 2. (Joos.) S. 156
- FRENKEL, J.I.: Statistische Physik. (Meißner.) S. 395
- GLOCKER, D.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. (Waidelich.) S. 396
- GUDERLEY, K.G.: Theorie schallnaher Strömungen. (Denk.) S. 347
- Handbuch der Physik. Herausgegeben von S. FLÜGGE. Band 14: Kältephysik I. (Meißner.) S. 107. Band 15: Kältephysik II. (Meißner.) S. 107. Band 16: Elektrische Felder und Wellen. (Schumann.) S. 347. Band 19: Elektrische Leitungsphänomene I. (Meißner.) S. 107. Band 20: Elektrische Leitungsphänomene II. (Meißner.) S. 107. Band 22: Gasentladungen II. (Schumann.) S. 200. Band 26: Licht und Materie II. (Joos.) S. 576. Band 28: Spektroskopie II. (Hettner.) S. 295. Band 35: Atome I. (Joos.) S. 347. Band 36: Atome II. (Joos.) S. 48
- HENTISCH, H.K.: Rectifying Semiconductor Contacts. (Madelung.) S. 296
- HEUNERT, H.-H., u. K. PHILIPP: Grundlagen der Schmalfilmtchnik. (Waidelich.) S. 296
- Jenaer Jahrbuch 1956. (Joos.) S. 295
- KILINSKI, E.v.: Lehrbuch der Luftelektrizität. (Bösnecker.) S. 488
- KLAGES, G.: Einführung in die Mikrowellentechnik. (Lutze.) S. 395
- KAUDERER, H.: Nichtlineare Mechanik. (Albrecht.) S. 348
- KOHLRAUSCH, F.: Praktische Physik. Herausgegeben von H. EBERT und E. JUSTI. Bd. 2: (Schubert.) S. 156
- La diffusion dans les metaux. Herausgegeben von J. D. FAST, H. G. VAN BUEREN, J. PHILIBERT. (Joos.) S. 248
- La resonance paramagnetique nucleaire. Moments Dipolaires et Quadripolaires. Herausgegeben von P. GRIVET. (Lutze.) S. 348
- Lehrbuch der drahtlosen Nachrichtentechnik. Herausgegeben von N.V. KORSHENIEWSKY und W.T. RUNGE. Bd. 3: Elektronenröhren von M.J.O. STRUTT. (Lutze.) S. 248
- Lehrbuch der Kernphysik. Herausgegeben von G. HEISENBERG. Bd. I: Experimentelle Verfahren. (Ewald.) S. 348
- LOEB, L.B.: Static Electrification. (Joos.) S. 396
- LÖSCHE, A.: Kerninduktion. (Lutze.) S. 296
- MATOSI, F.: Elektrolumineszenz und Elektrophotolumineszenz. (Waidelich.) S. 395
- MICHEL, K.: Die Mikrophotographie. X. Band der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. (Joos.) S. 348
- MÜNSTER, A.: Statistische Thermodynamik. (Hettner.) S. 295
- MUTTER, E.: Die Technik der Negativ- und Positivverfahren. (Waidelich.) S. 348
- OLLENDORFF, F.: Technische Elektrodynamik. Bd. II: Innere Elektronik. (Joos.) S. 396
- Passivierende Filme und Deckschichten, Anlaufschichtmechanismus ihrer Entstehung und ihrer Schutzwirkung gegen Korrosion. Herausgegeben von H. FISCHER, HAUFFE und W. WIEDERHOLT. (Knorr.) S. 200
- Probleme der Halbleitertechnik. Nachrichtentechnische Fachberichte. Herausgegeben von J. WOSNIK. Bd. 5. (Schcher.) S. 48
- Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. (Genf 1955.) Bd. 14: General Aspects of the Use of Radioactive Isotopes: Dosimetry. (Ewald.) S. 48
- RAOULT, G.: Les ondes centimétriques. (Joos.) S. 576
- RIDDLE, R.L., u. M.P. RISTENBATT: Transistor Physics Circuits. (Bösnecker.) S. 248
- ROTHE, R., u. W. SCHMEIDLER: Höhere Mathematik Teil V. (Fick.) S. 156
- SALMANG, H.: Die Glasfabrikation, physikalische und chemische Grundlagen. (P. Joos.) S. 347
- SCHAEFER-BERGMANN-KLIEFOTH: Grundaufgaben des physikalischen Praktikums. (Joos.) S. 200
- SCHULER, M., u. H. GEBELEIN: Fünfstellige Tabellen zu elliptischen Funktionen. Acht- und neunstelligen Tabellen zu den elliptischen Funktionen. (Fick.) S. 155
- STEYSKAL, H.: Arbeitsverfahren und Stoffkunde der Hochvakuumtechnik. Technologie der Elektronenröhren. (Brandmüller.) S. 200
- TONGEREN, W. VAN, F. FREESE, u. E.H.S. VAN SOMEREN: Proceedings of the Colloquium Spectroscopium Internationale VI. (Brandmüller.) S. 396
- WEISE, H.: Die kinematographische Kamera. (Waidelich.) S. 576
- ZEISE, H.: Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskope. (Meißner.) S. 346